



**Escola Politècnica Superior
d'Enginyeria de Manresa**

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Departament d'enginyeria minera i recursos naturals

Tesi doctoral

**ELIMINACIÓ DE H₂S
MITJANÇANT
BIOFILTRES
PERCOLADORS:
MILLORA DE LA
TRANSFERÈNCIA
D'OXIGEN**

**Ginesta Rodriguez Mary
Setembre 2013**

**Directors:
Xavier Gamisans Noguera
Toni Dorado Castaño**



Acta de qualificació de tesi doctoral

Curs acadèmic: 2013

Nom i cognoms

Ginesta Rodríguez Mary

Programa de doctorat

Recursos Naturals i Medi Ambient

Unitat estructural responsable del programa

Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals

Resolució del Tribunal

Reunit el Tribunal designat a l'efecte, el doctorand / la doctoranda exposa el tema de la seva tesi doctoral titulada

_____.

Acabada la lectura i després de donar resposta a les qüestions formulades pels membres titulars del tribunal, aquest atorga la qualificació:

NO APTE

APROVAT

NOTABLE

EXCEL·LENT

(Nom, cognoms i signatura)		(Nom, cognoms i signatura)	
President/a		Secretari/ària	
(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)
Vocal	Vocal	Vocal	Vocal

_____, _____ d'/de _____ de _____

El resultat de l'escrutini dels vots emesos pels membres titulars del tribunal, efectuat per l'Escola de Doctorat, a instància de la Comissió de Doctorat de la UPC, atorga la MENCIÓ CUM LAUDE:

SÍ

NO

(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)
Presidenta de la Comissió de Doctorat	Secretària de la Comissió de Doctorat

Barcelona, _____ d'/de _____ de _____

Resum

En l'actual context de crisi energètica i canvi climàtic, l'aprofitament energètic del biogàs ha guanyat rellevància, donat que s'obté energia a partir dels residus i, alhora, es minimitza l'emissió de metà a l'atmosfera. Tanmateix, el biogàs conté entre 0.1-0.5 % v/v de H₂S (1000–5000 ppm_v), el qual ha de ser eliminat per tal d'aprofitar energèticament el biogàs, ja que, a part de desprendre una forta olor desagradable, al cremar és convertit en espècies altament corrosives, perjudicials per la salut i el medi ambient, com són els òxids de sofre i l'àcid sulfúric. En aquest sentit, els tractaments biològics han demostrat ésser molt competitius enfront les tècniques fisicoquímiques, ja que no requereixen l'addició de reactius, aprofitant el metabolisme dels microorganismes per tal d'oxidar els possibles contaminants.

La transferència de l'oxigen a la fase aquosa és un factor clau per al correcte funcionament dels biofiltres percoladors, ja que per cada mol de sulfur d'hidrogen que es degrada són necessaris dos mols d'oxigen. En condicions de dèficit d'oxigen a la fase líquida, la reacció d'oxidació no es completa, i s'acumula sofre (producte intermedi) al material de rebliment de l'equip. El sofre és un sòlid pastós i, per tant, la seva acumulació augmenta els costos d'operació. Eventualment, si no es realitza una acció correctora, pot arribar a obturar totalment el biofiltre.

S'ha estudiat el procés de biofiltració operant un biofiltre a escala industrial, que permet eliminar entre 2000-2500 ppm_v de H₂S amb un cabal de gas mitjà de 80 m³ h⁻¹. La reducció del pH d'operació en 0.8 unitats ha reportat una reducció del 78 % del consum d'aigua, que s'usa per a la regulació del pH. S'ha comprovat la viabilitat de l'oxidació biològica de part del sofre acumulat a l'equip, eliminant el 40 % del sofre acumulat a l'equip en 21 dies.

En el present estudi es proposa l'ús de dispositius intensius d'aeració, com són els dispositius venturi, per tal de poder subministrar la quantitat necessària d'oxigen per maximitzar la formació de sulfat. Aquest és posteriorment eliminat de l'equip mitjançant purgues de la fase líquida. Per a aquest fi s'han estudiat tres dispositius d'aeració comercials: un difusor de membrana, un ejector venturi i un jet venturi, en condicions d'operació similars a les que es donen en la biofiltració del sulfur d'hidrogen. S'han realitzat experiments en condicions similars a les que es donen en la biofiltració del sulfur d'hidrogen present al biogàs: pressió superior a l'atmosfèrica i presència de sulfat a la fase líquida. També s'ha estudiat l'efecte de la configuració del venturi, realitzant mesures de pèrdua de càrrega al llarg del dispositiu. Amb el difusor de membrana s'ha determinat l'efecte d'addicionar una fase no aquosa, per tal de maximitzar la transferència d'oxigen, i l'ús d'oxigen pur enlloc d'aire.

L'equip que ha estat seleccionat, degut a la seva idoneïtat en base al seu consum energètic i l'eficàcia en la transferència d'oxigen, ha estat el jet venturi. Aquest dispositiu ha estat implementat en un biofiltre a escala industrial, reportant una millora en la conversió a sulfat del 32 %, amb una reducció del subministrament d'aire del 78 %. L'operació del biofiltre amb el jet venturi s'ha traduït en una millora en la robustesa

del sistema, ja que operant amb aquest dispositiu quan la càrrega d'entrada disminueix s'oxida parcialment el sofre acumulat a l'equip, mentre que amb el compressor, quan disminuïa el cabal de biogàs a tractar es parava l'entrada d'aire, empitjorant els problemes d'acumulació de sofre.

Finalment, s'ha desenvolupat un model matemàtic que permet predir la formació de sofre i sulfat, fet que no havia estat reportat fins al moment. Aquest model ha estat ajustat i validat per dos biofiltres: un a escala laboratori i un a escala industrial. S'ha obtingut un ajust satisfactori de les dades experimentals i les simulades.

1. Presentació, motivació i antecedents	1
1.1. Antecedents i objectius	3
1.2. Visió general de la tesi	4
2. Introducció general	7
2.1. Fonaments de la digestió anaeròbica	10
2.1.1. Generació de biogàs a partir de residus	12
2.1.1.1. Generació de biogàs als abocadors	13
2.1.1.2. Generació de biogàs a partir de la fracció orgànica dels residus municipals	14
2.1.1.3. Generació de biogàs a partir de residus ramaders	15
2.1.1.4. Generació de biogàs a les estacions depuradores d'aigües residuals	15
2.1.2. Aprofitament energètic del biogàs	17
2.1.2.1. Generació de calor	18
2.1.2.2. Combustible per vehicles	18
2.1.2.3. Gas de xarxa	19
2.1.2.4. Producció simultània d'energia calorífica i electricitat	19
2.2. Tècniques d'eliminació del sulfur d'hidrogen	20
2.2.1. Minimització de l'emissió del sulfur d'hidrogen durant el procés de digestió	21
2.2.2. Absorció química en fase aquosa	21
2.2.2.1. Absorció del sulfur d'hidrogen a la fase aquosa en medi bàsic	21
2.2.2.2. Oxidació del sulfur d'hidrogen a sofre elemental	22
2.2.2.3. Precipitació de sals metàl·liques de sulfur	22
2.2.3. Tècniques d'adsorció del sulfur d'hidrogen	23
2.2.3.1. Procés sec d'oxidació amb òxid de ferro	23
2.2.3.2. Adsorció amb carbó activat	23
2.2.4. Separació per membranes	23
2.2.5. Tècniques biològiques d'eliminació de sulfur d'hidrogen	24
2.2.5.1. Tipus de bioreactors	26
2.2.5.2. La importància del material de rebliment	30
2.2.5.3. El procés d'inoculació	31
2.3. Mecanismes involucrats en el procés de biofiltració	31
2.3.1. Degradació biològica del sulfur d'hidrogen	32
2.3.2. La transferència de matèria en el procés de biodegradació del sulfur d'hidrogen	35
2.3.3. Transferència intensiva d'oxigen a la fase aquosa	38
2.4. Modelització del procés de biofiltració	40

3.	Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs ...	43
3.1.	Introducció	45
3.2.	Paràmetres que defineixen l'eficàcia de la biofiltració	46
3.3.	Antecedents	48
3.4.	Materials i mètodes.....	50
3.4.1.	Descripció del biofiltre a escala industrial	50
3.4.2.	Variables monitoritzades	55
3.4.3.	Anàlisi off-line de les espècies generades	57
3.4.4.	Supervisió i control	59
3.4.5.	Sistemes de control automàtic	60
3.4.6.	Procés d'inoculació.....	63
3.5.	Seguiment del biofiltre percolador de la EDAR de Manresa i St. Joan de Vilatorrada	63
3.5.1.	Procés de posta en marxa.....	64
3.5.2.	Efecte de la pressió als gasòmetres.....	65
3.5.3.	Comparativa de les operacions.....	66
3.5.4.	Acumulació de sofre elemental al material	70
3.6.	Conclusions	73
4.	Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració	75
4.1.	Antecedents	77
4.2.	Introducció	79
4.2.1.	Determinació dels coeficients volumètrics de transferència de matèria	80
4.2.1.1.	Mètodes dinàmics.....	81
4.2.1.2.	Mètodes estacionaris	86
4.2.1.3.	Comparació dels mètodes	86
4.2.2.	Determinació del hold up	87
4.3.	Materials i mètodes.....	91
4.3.1.	Experiments realitzats	91
4.3.2.	Descripció del muntatge experimental	92
4.3.3.	Sistema d'adquisició de dades pel muntatge de transferència d'oxigen	98
4.3.4.	Determinació del coeficient de transferència de matèria	101
4.3.4.1.	Dispositius venturi	101
4.3.4.2.	Difusor de membrana	103
4.3.4.3.	Comprovació del temps de resposta del sensor d'oxigen dissolt.....	103
4.3.5.	Paràmetres que defineixen l'eficàcia en la transferència d'oxigen.....	103

4.3.6. Disseny d'experiments.....	105
4.4. Resultats	106
4.4.1. Estudis previs de caracterització dels ejectors venturi.....	107
4.4.1.1. Efecte del cabal d'aigua.....	108
4.4.1.2. Pèrdua de càrrega amb els ejectors venturi.....	109
4.4.1.3. Rendiment en la compressió del gas pels ejectors	114
4.4.1.4. Selecció del dispositiu venturi	116
4.4.2. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius venturi.....	117
4.4.2.1. Efecte de la longitud d'immersió del tub usant un ejector venturi	117
4.4.2.2. Efecte de la longitud del tub descendent usant un ejector venturi.....	119
4.4.2.3. Efecte del cabal d'aigua usant un jet venturi	119
4.4.2.4. Efecte de la pressió de treball usant dispositius venturi.....	121
4.4.2.5. Efecte de la concentració de sulfat a la fase líquida usant dispositius venturi .	123
4.4.3. Caracterització de la transferència d'oxigen usant un difusor de membrana	125
4.4.3.1. Efecte del cabal d'aire	125
4.4.3.2. Efecte de la pressió de treball	126
4.4.3.3. Efecte de la concentració de sulfat a la fase líquida	127
4.4.3.4. Efecte de l'addició d'una fase no aquosa	128
4.4.3.5. Ús d'oxigen pur	129
4.5. Comparativa dels dispositius intensius d'aeració	130
4.6. Conclusions	132
5. Efecte de la millora de la transferència d'oxigen en un biofiltre percolador a escala industrial	133
5.1. Introducció.....	135
5.2. Materials i mètodes: modificacions efectuades al BFT industrial.....	136
5.3. Resultats	137
5.3.1. Efecte del pH d'operació.....	138
5.3.2. Efecte de la parada de la càrrega de contaminant sobre el sofre acumulat	141
5.3.3. Operació del biofiltre percolador de la EDAR de Manresa i St. Joan de Vilatorrada amb el jet venturi com a sistema d'aeració	143
5.3.4. Anàlisi dels sòlids acumulats al material de rebliment.....	149
5.4. Conclusions	150
6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de H ₂ S a alta càrrega	153
6.1. Introducció.....	155

6.1. Materials i mètodes.....	157
6.1.1. Suposicions del model	157
6.1.2. Balanços de matèria en el biofiltre percolador.....	158
6.1.3. Resolució numèrica	162
6.2. Model matemàtic adaptat a un biofiltre a escala laboratori	163
6.2.1. Equacions del model matemàtic del biofiltre a escala laboratori.....	165
6.2.2. Ajust matemàtic del model.....	171
6.2.3. Ajust dels paràmetres del model matemàtic per al biofiltre a escala laboratori.....	172
6.2.4. Anàlisi de sensibilitat del model del biofiltre a escala laboratori.....	177
6.2.5. Validació del model del biofiltre a escala laboratori	182
6.3. Model matemàtic per a un biofiltre a escala industrial.....	186
6.3.1. Resolució matemàtica del model del biofiltre a escala industrial.....	188
6.3.2. Ajust de paràmetres per al model del biofiltre a escala industrial	192
6.3.3. Anàlisi de sensibilitat del model del biofiltre a escala industrial	197
6.3.4. Validació del model pel biofiltre percolador a escala industrial	199
6.3.5. Efecte de la variabilitat en la mesura de la concentració de sulfur d'hidrogen.....	203
6.3.6. Efecte del cabal d'aire subministrat	207
6.4. Conclusions	208
7. Conclusions generals.....	211
8. Treball futur.....	217
9. Nomenclatura.....	221
9.1. Acrònims.....	223
9.2. Abreviacions.....	224
9.3. Paràmetres.....	225
9.4. Subíndex	230
10. Referències.....	233

1. PRESENTACIÓ, MOTIVACIÓ I ANTECEDENTS

1.1. Antecedents i objectius

El biogàs és una barreja de diferents gasos, alguns d'ells amb poder combustible, que és generat a partir de la digestió anaeròbia de residus o subproductes orgànics, com per exemple: a partir de residus d'origen agrari, ramader, del sector de l'alimentació i a les estacions depuradores. La composició del biogàs dependrà dels productes usats en la digestió i les condicions del procés, en general, el biogàs està format majoritàriament per metà (45-70% v/v) i diòxid de carboni (12-38% v/v), amb menor proporció conté oxigen, nitrogen, sulfur d'hidrogen i siloxans (Rasi *i col.*, 2007, Accettola *i col.*, 2008, Abatzoglou i Boivin, 2009).

Les elevades concentracions de metà del biogàs el fan especialment interessant per al seu aprofitament energètic. En l'actual context de crisi energètica i canvi climàtic, l'aprofitament energètic del biogàs ha guanyat rellevància, degut principalment a que s'obté energia a partir dels residus, valoritzant-los, i alhora, es minimitza l'emissió de metà a l'atmosfera. Per tal d'obtenir el màxim aprofitament energètic del biogàs cal cremar-lo en motors de cogeneració. Aquests equips, en general, presenten especificacions molt restrictives pel que fa a la concentració de sulfur d'hidrogen present al biogàs, ja que al cremar és convertit en espècies altament corrosives, i addicionalment, perjudicials per a la salut i el medi ambient, com són els òxids de sofre i l'àcid sulfúric (Abatzoglou i Boivin, 2009). Per tant, l'eliminació del sulfur d'hidrogen present al biogàs és de vital importància. En aquest sentit, les tècniques biològiques d'eliminació de contaminants gasosos han demostrat ésser molt competitives, enfront dels sistemes fisicoquímics convencionals (Kim i Deshusses, 2005).

Les etapes clau en la degradació biològica del sulfur d'hidrogen són l'oxidació a sofre elemental (sòlid), i posteriorment, l'oxidació del sofre a sulfat. En funció de la disponibilitat d'oxigen dels microorganismes la reacció donarà com a producte majoritari sofre o sulfat. En condicions de dèficit d'oxigen s'acumula sofre elemental, mentre que per concentracions d'oxigen dissolt superiors a 5 mg l⁻¹ el producte majoritari és sulfat (Alcántara *i col.*, 2004a). El sofre elemental s'acumula al material de reblliment, dificultant el pas del gas i, per tant, augmentat els costos d'operació, ja que és necessària més energia per vehicular el gas. Addicionalment, si no s'emprenen accions correctores, l'acumulació de sofre pot arribar a obturar totalment el llit (Fortuny *i col.*, 2008).

A l'eliminar altes càrregues de sulfur d'hidrogen, degut a la baixa solubilitat de l'oxigen en aigua, a més de l'elevat requeriment d'oxigen del procés (2 mols d'oxigen per mol de H₂S), és habitual la formació majoritària de sofre elemental (Fortuny *i col.*, 2010). Per aquests motius es planteja l'ús d'equips intensius d'aeració, per tal de subministrar la quantitat necessària amb l'objectiu de maximitzar la formació de sulfat. Per aconseguir aquest objectiu principal s'han definit els següents objectius primaris:

1. Presentació, motivació i antecedents

- Operar un biofiltre a escala industrial, amb l'objectiu d'avaluar-ne el funcionament en condicions operacionals reals, i realitzar estudis per aprofundir en el coneixement del procés.
- Caracteritzar l'operació d'un biofiltre percolador a escala industrial per tal d'avaluar-ne les possibles millores a l'hora de tractar elevades càrregues de sulfur d'hidrogen.
- Avaluar diferents dispositius d'aeració comercials, per tal de determinar quin és més apte per a la seva implementació en un biofiltre industrial. La selecció del millor dispositiu es realitzarà mitjançant experiments que simulen les condicions habituals en biofiltració.
- Implementar i avaluar el funcionament de l'equip d'aeració que ofereixi uns millors resultats des d'un punt de vista d'eficàcia de transferència i d'eficiència energètica.
- Modelitzar el procés de biofiltració amb l'objectiu de disposar d'una eina que permeti la implementació de noves estratègies de control, la previsió del comportament de l'equip davant variacions de les condicions habituals d'operació, i fins i tot, el disseny de nous equips.

1.2. Visió general de la tesi

Aquest document s'ha dividit en un capítol introductori general, tres capítols on es mostren els resultats del treball experimental, un capítol on es descriu la modelització, i finalment, les conclusions més remarcables que s'han obtingut i les tasques futures, que és podrien realitzar per tal de continuar el treball presentat. Cadascun dels capítols consta d'un apartat introductori específic.

El capítol introductori general (**capítol 2**) detalla la generació de biogàs a partir diversos residus mitjançant la digestió anaeròbia, l'ús final del biogàs i l'eliminació del sulfur d'hidrogen present al biogàs, amb tècniques fisicoquímiques i biològiques. En el capítol es fa especial èmfasi als fenòmens de transferència de matèria i biodegradació. A l'últim apartat es fa un repàs bibliogràfic de l'estat de la modelització de bioreactors.

A continuació, al **capítol 3**, es descriu el biofiltre percolador a escala industrial en el qual s'han realitzat part dels experiments que es mostren en aquesta tesi. Aquest capítol és una introducció al funcionament dels biofiltres percoladors, que ha de servir per donar claredat a la resta de continguts que es mostren en aquest treball. Per a aquest fi, es presenten els resultats més rellevants de tres postes en funcionament de l'equip, donant una especial rellevància als problemes causats pel dèficit d'oxigen a la fase líquida, que provoquen la limitació de l'oxidació completa del sulfur d'hidrogen a sulfat.

Donada la importància de la transferència d'oxigen en biofiltració, al **capítol 4** s'avaluen els mètodes existents de determinació dels coeficients de transferència de matèria, i altres

paràmetres clau relacionats amb la transferència de massa. Un cop fet el repàs bibliogràfic, es presenta el muntatge experimental on s'han realitzat els experiments per determinar l'equip intensiu d'aeració més adequat per a ser instal·lat en un biofiltre percolador. L'estudi dels dispositius d'aeració s'ha efectuat en condicions similars a les que es donen en biofiltració: presència de espècies iòniques a la fase líquida i pressió d'operació superior a l'atmosfèrica. En primer lloc, es presenten els resultats obtinguts a l'operar tres ejectors venturi amb diferents mides internes, per tal de seleccionar-ne el que ofereixi les millors prestacions. La comparació es realitzà en funció de la quantitat d'oxigen transferit, l'eficàcia en la transferència, l'eficàcia energètica, l'eficàcia en la compressió del gas i mesures de la pèrdua de càrrega. A continuació es mostren els experiments amb diferents configuracions (llargada del tub de sortida i profunditat de submersió del tub de sortida), pressió superior a l'atmosfèrica i sulfat a la fase líquida, amb l'ejector seleccionat i el jet venturi. I finalment, els resultats obtinguts a l'operar un difusor de membrana. Al final del capítol es comparen els tres dispositius per tal de seleccionar-ne un que serà implementat al biofiltre percolador presentat al capítol 3, amb l'objectiu de minimitzar la formació de sofre elemental. Donades les característiques del difusor s'han realitzar alguns experiments més, com seria l'addició d'una fase no aquosa, a fi d'emprar-la com a vector de transferència, i l'ús d'oxigen pur enlloc d'aire.

La implementació del dispositiu d'aeració al biofiltre industrial es presenta al **capítol 5**, on es mostren els resultats obtinguts a l'operar el biofiltre percolador a un pH inferior a l'habitual, l'estratègia d'oxidació biològica del sofre acumulat a l'equip. I finalment, es compara l'operació del biofiltre amb el sistema habitual d'aeració (compressor) amb l'operació usant un dispositiu intensiu d'aeració.

La modelització és una eina pràctica en enginyeria, ja que permet predir el comportament dels equips en condicions diferents a les que van ser dissenyats, a més de permetre el desenvolupament d'estratègies de control. Per aquest motiu, al **capítol 6** es desenvolupa un model que descriu els principals fenòmens del procés de biofiltració usant dades experimentals procedents de l'operació d'un biofiltre a escala laboratori, i després del biofiltre industrial presentat al capítol 3. La modelització s'ha realitzant tenint en compte la degradació del sulfur d'hidrogen a la biopel·lícula, la formació de sulfat, que s'acumula a la fase líquida, i el sofre elemental, que s'acumula al material de rebliment. En aquest sentit, es tracta d'un model innovador, ja que aquests fenòmens no s'havien modelitzat mai conjuntament en un biofiltre percolador eliminant altes càrregues de sulfur d'hidrogen. El model es valida en diferents períodes d'operació.

Les conclusions generals obtingudes en els estudis realitzats es resumeixen al **capítol 7**, i finalment, al **capítol 8**, es descriuen les tasques futures que serien interessants de realitzar per tal d'aprofundir en la dessulfuració biològica mitjançant sistemes d'aeració intensius. També es citen els estudis que caldria realitzar per incloure al model aquells fenòmens que permetin un millor ajust de les dades simulades i experimentals.

2. INTRODUCCIÓ GENERAL

El creixement de la població s'ha vist impulsat per l'accés a fonts d'energia amb un alt rendiment energètic, com són els combustibles fòssils. Tanmateix, el cost d'extracció d'aquests augmenta, fent que la taxa de retorn energètic (el rati d'energia neta que s'obté després d'haver invertit energia en trobar i processar l'energia) deixi de ser atractiva. Addicionalment, l'ús de combustibles fòssils ha provocat l'emissió a l'atmosfera de grans quantitats de diòxid de carboni, i altres contaminants que, segons alguns experts, podrien provocar grans desastres climàtics, i conseqüentment ecològics (Walther *i col.*, 2002). Per altra banda, la "guerra pels recursos" està tenint una greu afectació, sobretot als països del tercer món (Le Billon, 2001). Donat que les reserves de combustibles fòssils són finites, cal plantejar-se una línia d'acció que permeti substituir-les per altres fonts d'energia, menys contaminants, més pròximes i sense un cost social tant elevat. Dins aquest context, l'ús de les energies renovables i l'ús racional de l'energia són de vital importància per poder continuar amb la societat que coneixem (Dovi *i col.*, 2009).

A nivell d'Europa s'ha establert un horitzó de reducció del 20% de les emissions de gasos d'efecte hivernacle per l'any 2020 (en base a les emissions de l'any 1990). Per tal d'acomplir aquest objectiu primari, es fixen objectius associats, per l'any 2020, tals com: la reducció del 20% del consum de l'energia, assolir un 20% de consum d'energies renovables i augmentar fins a un 10% el consum d'energies renovables en el transport. En aquest marc la maximització de la valorització energètica del biogàs generat en granges, indústria agroalimentària, estacions depuradores d'aigües residuals i abocadors, pot ser la solució simultània a varis problemes: facilitar la gestió de residus, permetre la generació d'energia, i alhora, minimitzar les emissions d'efecte hivernacle (Generalitat de C., 2011).

La creació de noves directives en relació a l'emissió de gasos d'efecte hivernacle, fa necessària l'optimització dels processos de generació i combustió del biogàs. Pel que fa a la gestió del biogàs generat als abocadors, a nivell europeu la Directiva 1999/31/CE especifica que a tots els abocadors on s'emmagatzemin residus biodegradables es recollirà el biogàs, que serà tractat i aprofitat energèticament (European Union, 1999). En un sentit més general, la Directiva 2009/28/CE recomana la digestió anaeròbica de residus orgànics per tal d'obtenir energia elèctrica i calorífica alhora a partir del biogàs. En aquesta directiva es dona una important rellevància a la digestió per tal d'aconseguir els objectius fixats per al protocol de Kyoto (Council of European Union, 2009).

A nivell de Catalunya, dins el Pla de l'Energia i Canvi Climàtic de Catalunya (2012-2020) es plantegen quatre punts bàsics segons els quals és necessari realitzar un canvi de tendència energètica. Per una banda un factor determinant del canvi és l'augment del cost de l'energia, i per l'altre, l'augment de l'exigència de la societat pel que fa a la qualitat del subministrament energètic, la disminució de l'impacte ambiental de la producció i l'ús de l'energia. Finalment, com que l'activitat econòmica està íntimament relacionada amb l'accés a l'energia, és clar que s'han de trobar alternatives energètiques per impedir la recessió (Generalitat de C., 2011).

2. Introducció general

Vilamajó i Flotats (2011) demostraren que el potencial de generació d'energia a partir de la digestió anaeròbica podia proporcionar 118068 TEP l'any a Catalunya. El biogàs pot ésser generat a partir de la digestió anaeròbica de fangs de depuradora, restes d'aliments, dejeccions ramaderes i la fracció orgànica dels residus municipals, entre d'altres (Ross *i col.*, 1996). El biogàs presenta un elevat contingut en metà, i per tant, és susceptible d'ésser aprofitat energèticament. L'interès en l'aprofitament energètic del biogàs recau en l'obtenció d'energia a partir d'un residu, i en la reducció de l'emissió de gasos perjudicials per al medi ambient a l'atmosfera, com ara el metà i el sulfur d'hidrogen.

En relació a les estacions depuradores d'aigües residuals (EDAR), a Catalunya n'operen actualment 437 (ACA, 2013). L'any 2010 es generaren prop de 539000 tones de fangs. El Programa de fangs de Catalunya és un instrument que té com a objecte la definició de les actuacions destinades a la reducció de la contaminació originada per l'ús domèstic de l'aigua, i permetre l'assoliment dels objectius de qualitat de l'aigua. Dins aquest programa, que segueix la Directiva 2008/98/CE, es contemplava la introducció de la digestió anaeròbia amb autogeneració d'energia elèctrica, a partir de biogàs a les EDAR amb poblacions servides superiors a 15000 habitants equivalents (ACA, 2007).

Tanmateix, per tal d'aprofitar energèticament el biogàs cal eliminar algunes de les impureses que conté. El tractament aplicat al biogàs dependrà del tipus d'ús final del mateix, tot i que en general les impureses eliminades són: el sulfur d'hidrogen, els siloxans, l'aigua i el CO₂ (Walsh *i col.*, 1988).

2.1. Fonaments de la digestió anaeròbica

La digestió anaeròbica consisteix en la fermentació de la matèria orgànica en absència d'oxigen, aquesta degradació té lloc gràcies a un conjunt de microorganismes que acaben convertint la matèria orgànica en biogàs. Aquest procés té lloc en quatre etapes (Parkin i Owen, 1986), d'acord amb la Figura 1.

- 1. Hidròlisis:** La matèria orgànica complexa és dissociada en molècules simples orgàniques (monòmers) i diòxid de carboni.
- 2. Fermentació o acidogènesi:** Els bacteris acidogènics descomponen els carbohidrats a àcids grassos volàtils. Al llarg d'aquest procés s'allibera hidrogen. La majoria dels microorganismes que actuen en aquesta etapa són anaerobis facultatius.
- 3. Acetogènesi:** Els bacteris acetogènics degraden els àcids orgànics al grup acètic, alliberant hidrogen i diòxid de carboni. La reacció de degradació dels àcids orgànics és endoenergètica, és a dir, requereix aportament d'energia. Els bacteris metanogènics aprofiten els productes de la reacció, i per tant, afavoreixen la reacció de degradació.
- 4. Metanogènesi:** Els bacteris metanogènics converteixen l'acetat, l'hidrogen i el diòxid de carboni en metà.

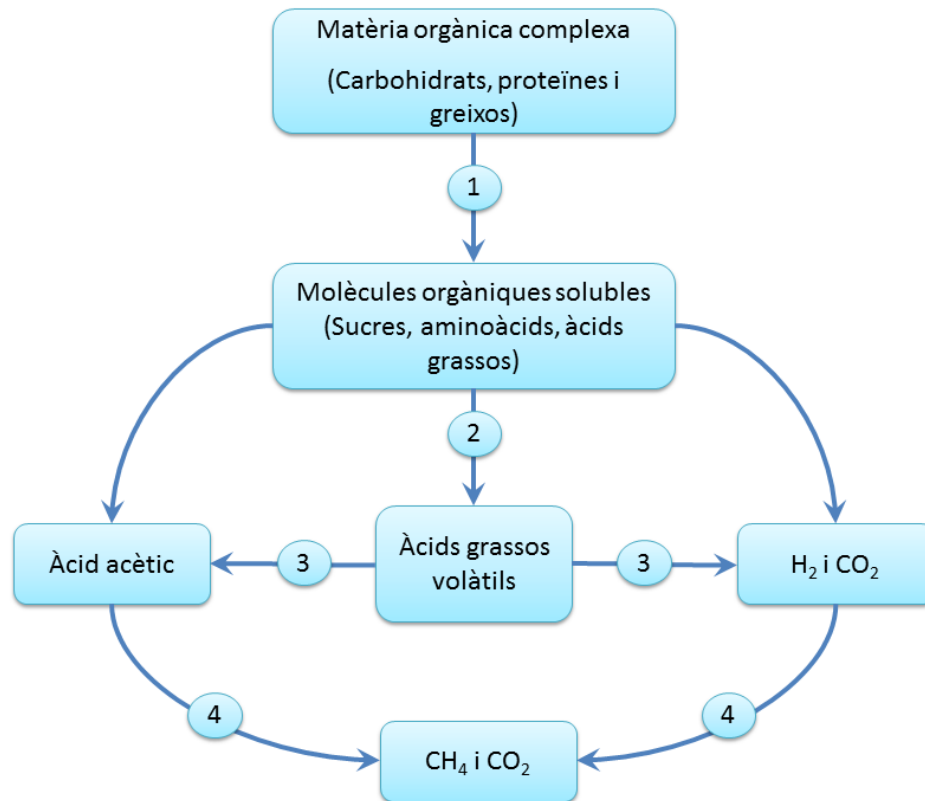


Figura 1: Etapes en el procés de fermentació anaeròbica: 1.Hidròlisi, 2.Acídogenesi, 3.Acetogènesi i 4. Metanogènesi. Font: Adaptada de Long (2011).

Durant la digestió anaeròbica tenen lloc dos processos bacterians. Els bacteris facultatius formadors d'àcid fòrmic usen la matèria orgànica com font d'aliment i produeixen àcids orgànics volàtils, diòxid de carboni, sulfur d'hidrogen, sòlids estables i altres microorganismes facultatius. Mentre que els bacteris formadors de metà usen els àcids volàtils com a font d'aliment i produeixen gas metà, sòlids estables i altres microorganismes formadors de metà (Weiland, 2010).

El control del pH i de la temperatura són dos paràmetres claus per al bon funcionament de la digestió anaeròbica. El rang òptim de pH és de 7-8. Els bacteris formadors de metà tenen un metabolisme més lent que els formadors d'àcid fòrmic, per tant, si no s'aplica algun tipus de control de pH, aquest va decaient al llarg de l'operació arribant a provocar la inhibició dels microorganismes metanogènics. La temperatura és una variable clau en la fermentació anaeròbica, ja que els bacteris metanogènics són molt sensibles als canvis de temperatura. El procés s'ha de mantenir dins un rang de temperatura mesòfil (de 35 a 42 °C) (Chen *i col.*, 2008).

A continuació es descriuen els principals avantatges i desavantatges de la digestió anaeròbica (Rajeshwari *i col.*, 2000). En quant als avantatges:

- La producció de biogàs que pot ser usat com a font d'energia elèctrica i calorífica.
- La reducció en relació a la massa i volum dels residus.
- La gestió centralitzada del residus orgànics.

2. Introducció general

- L'estabilització de la matèria orgànica, que en permet l'ús com a adob de l'efluent, generalment després d'aplicar un procés de compostatge.
- La higienització, deguda a la inactivació dels patògens presents als fangs.
- La reducció en l'emissió de males olors i de gasos d'efecte hivernacle.
- La facilitat d'aplicar els tractaments posteriors, com per exemple l'assecatge tèrmic.

En quant a les desavantatges del procés de digestió anaeròbica:

- Es requereix una inversió inicial elevada.
- Els costos d'operació i manteniment poden ser elevats.
- Els compostos tòxics o inhibidors poden afectar al procés biològic.
- Presenta temps de residència elevats, entre 20-30 dies.
- Es caracteritza per una baixa eficiència de degradació de sòlids orgànics, entre un 30-50 %.
- El sobrenedant és molt contaminant.

2.1.1. Generació de biogàs a partir de residus

La digestió anaeròbica es pot realitzar amb una gran varietat de substrats o barreges de diferents materials, com per exemple (ICAE, 2008): fems i purins, residus orgànics municipals (principalment restes de menjar i jardineria), fangs de depuradora (municipals o industrials) i subproductes d'indústries agroalimentàries.

Si es compara amb el compostatge, la digestió anaeròbia és una tecnologia cara i més complexa, tanmateix té l'avantatge que permet la generació d'energia. Addicionalment, la digestió anaeròbica és presenta com una opció interessant per tractar residus amb un alt contingut en aigua, com per exemple els purins o els fangs de depuradora, que no són aptes per al compostatge directe sense afegir grans quantitats d'estructurant (serradures, palla i fang sec, entre d'altres). A la Taula 1 es mostren els resultats d'assaigs de biodegradabilitat de diferents residus als que s'aplica generalment la digestió anaeròbia. Cal destacar l'elevada obtenció de biogàs a partir de residus vegetals industrials, residus d'escorxador i gallinassa, degut a l'elevat contingut en sòlids volàtils (SV) d'aquests residus. S'observa com la producció de biogàs a partir de purins presenta el pitjor rendiment de producció de biogàs per tona de residu.

Taula 1: Resultats d'assaigs de biodegradabilitat anaeròbia per a alguns residus o subproductes (producció de biogàs suposant un contingut del 65% en CH₄). On SV: Sòlids volàtils i DQO: Demanda Química d'oxigen. Font: ICAE (2008)

Tipus de residu	SV (g kg ⁻¹)	DQO (g kg ⁻¹)	% biodegradabilitat	m ³ CH ₄ kg ⁻¹ SV	m ³ biogàs tona ⁻¹ residu
Purins porc	33.9	56.2	54.9	0.347	18.1
Gallinassa	200.8	264.8	59	0.272	84.1
Purins boví	90.2	80	56.7	0.196	27.2
Residus d'escorxador	239.2	323.3	68.3	0.319	117.6
Fangs de depuració amb greixos	100.8	167	63.9	0.373	57.8
Residu vegetal de procés industrial	352.3	652.1	45.4	0.293	158.9

Si es realitza un procés previ de tractament del residu, com per exemple: l'aplicació d'ultrasons, el triturat, mètodes químics o hidròlisi tèrmica, es millora la degradació de la matèria orgànica a l'interior del digester. Així, s'obté menys residu líquid i una major quantitat de biogàs (Kim *i col.*, 2003).

El biogàs està format principalment per metà (45-70 % v/v) i diòxid de carboni (12-38 % v/v), en menor mesura conté oxigen (< 1 % v/v) i nitrogen (< 2 % v/v) (Rasi *i col.*, 2007). Pot contenir entre 10 i 10,000 ppm_v de H₂S (0.0001–1 % v/v) depenent del tipus de matèria primera de la que es parteixi (Abatzoglou i Boivin, 2009). Donat l'ús extensiu de productes orgànics que contenen silicones (xampús i cremes, entre d'altres), es troba certa concentració de siloxans al biogàs, amb concentracions de fins a 50 mg m⁻³ de siloxans (Accettola *i col.*, 2008).

2.1.1.1. Generació de biogàs als abocadors

La generació de biogàs als abocadors és un procés no controlat provocat per la fermentació de la matèria orgànica. S'estima que el 50 % del biogàs "latent" que es pot generar en un abocador ho fa el primer any, amb una taxa mitjana de producció de 50 Nm³ per tona de residu. Es calcula que al món es generen prop de 75 mil milions de Nm³ de metà als abocadors, i menys d'un 10 % d'aquest biogàs és aprofitat energèticament (Themelis i Ulloa, 2007). L'aprofitament energètic del biogàs generat als abocadors és d'interès per reduir la quantitat de metà emesa.

L'any 2008 l'emissió de gasos d'efecte hivernacle a Catalunya va ser de 54.266 milions de tones de diòxid de carboni equivalent, dels quals un 6.15 % foren deguts a les emissions durant el tractament de residus. D'aquest total un 67 % fou emès als abocadors

2. Introducció general

i un 28 % a les estacions depuradores d'aigües residuals, amb un 94 % en contingut de metà (Oficina Catalana del Canvi Climàtic, 2013).

El biogàs generat als abocadors conté d'un 35-65 % de metà, entre 15-50 % de diòxid de carboni, d'un 15-40 % de nitrogen i d'un 0-3 % d'hidrogen en v/v (Wellinger i Lindberg, 2013). Per al seu aprofitament energètic, els compostos halogenats ($0-739 \text{ mg Nm}^{-3}$) i les silicones ($0-36.4 \text{ mg Nm}^{-3}$) són els contaminants que poden provocar majors danys als equips. La concentració de sulfur d'hidrogen sol ser inferior a 1000 ppm_v (Rasi *i col.*, 2007).

2.1.1.2. Generació de biogàs a partir de la fracció orgànica dels residus municipals

L'any 2011 a Catalunya es van generar prop de 4 milions de tones de residus municipals, amb un 36 % de fracció orgànica dels residus municipals (FORM) (ARC, 2013a). La digestió anaeròbia de la FORM és interessant ja que es redueix el volum, el contingut en matèria orgànica, els patògens, i s'obté un efluent que pot ésser compostat per obtenir adob. Existeixen una gran varietat de tecnologies per a la digestió anaeròbia de la FORM que es basen en la digestió per via seca (20-40 % residu sòlid) o humida (3-15 % residu sòlid), en un sol reactor o en dos, en condicions mesofíl·les ($35 \text{ }^\circ\text{C}$) o termòfiles ($55 \text{ }^\circ\text{C}$) i en continu o en discontinu. El procés sec presenta l'avantatge de posseir un major contingut en matèria orgànica i un major control en l'alimentació, tanmateix a nivell tècnic el procés humit és més robust i flexible (Lissens *i col.*, 2001).

Tot i que existeixen tecnologies en que les etapes prèvies a la metanització (hidròlisi, acidogènesi i acetogènesi) i la metanització tenen lloc en reactors diferents, en general s'usen reactors d'una sola etapa, ja que són més simples d'operar. El temps de residència d'aquest procés és de l'ordre de 2 a 4 setmanes. La producció de biogàs per tona de residu està a l'entorn de 100 Nm^3 , amb un contingut en metà d'aproximadament el 60 % en v/v. La codigestió (digestió conjunta de dos residus diferents) de la FORM i altres residus (purins, fangs de depuradora, entre d'altres) s'està duent a terme menys de l'esperat, segons les recomanacions dutes a terme per l'Agència de Residus de Catalunya (ARC, 2013b).

Per digerir anaeròbiament la FORM cal que aquesta contingui un baix percentatge en impropis, que no generen biogàs, ja que poden resultar perjudicials pels sistemes d'agitació (desgast/ruptura), poden sedimentar al fons del reactor augmentant-ne el volum mort, i a més a més, dificulten la valorització del producte final (generalment adobs). Per tant, és important realitzar una etapa prèvia de separació. Actualment a Catalunya hi ha sis plantes de digestió anaeròbia, que tracten conjuntament la FORM recollida de porta a porta, i alhora la matèria orgànica de la fracció resta (MOR) (ARC, 2013c). La composició del biogàs generat a partir de la FORM està dins els següents rangs, metà entre 50-75 %, diòxid de carboni 25-45 %, aigua 2-7 %, nitrogen fins a un 2 % i quantitats inferiors al 1 % d'hidrogen i sulfur d'hidrogen (Poeschl *i col.*, 2010a).

2.1.1.3. Generació de biogàs a partir de residus ramaders

Als països desenvolupats la tendència ramadera és la intensificació de la producció. Per a fer-ho possible, s'està augmentat el nombre d'animals a les granges. A mode d'exemple, a la comarca d'Osona l'any 1982 hi havia 52 porcs per granja, mentre que el 2010 es van comptabilitzar 1112 animals per granja (Idescat, 2013). Les dejeccions ramaderes s'usen com a adob pels camps des de temps immemorials, tanmateix el creixement desmesurat del nombre caps de bestiar per granja ha provocat la desvinculació de la ramaderia i l'agricultura. La quantitat d'adob que s'aplica als camps pròxims a les granges és superior al que els cultius poden absorbir. Aquest fet s'està traduint en greus problemes de contaminació de les aigües subterrànies i superficials per nitrats. Es calcula que un 15 % del terreny conreable d'Europa presenta un excés de nitrats amb concentracions de 40 kg N ha⁻¹ (European Commission, 2013). Per contra en altres zones del territori s'observa un dèficit de nitrogen, on és necessari aportar adobs nitrogenats comercials.

La producció de biogàs a partir de productes ramaders presenta poca productivitat de biogàs (Taula 1). Tanmateix, alguns estudis mostren que amb la codigestió es poden obtenir majors produccions de biogàs que amb els residus sols. Flotats *i col.* (2001) estudiaren la codigestió de purins i pell de pera, i veieren que amb la codigestió augmentava el rendiment de producció de biogàs, enfront la digestió de cadascun dels residus sols. Així fou possible obtenir produccions per sobre de 30 m³ de biogàs per tona de residu, que és el llindar de producció a partir del qual la digestió és rendible econòmicament. La composició del biogàs obtingut a partir de la digestió de la fracció sòlida del purins està en el rang de 59.6-73.6 % de metà, 26.3-40.5 % de diòxid de carboni i 0.19-0.35 % de sulfur d'hidrogen (Francese *i col.*, 2002).

2.1.1.4. Generació de biogàs a les estacions depuradores d'aigües residuals

El fang usat en el procés de digestió anaeròbica es genera en els processos de decantació primària i secundària (Figura 2). Aquests fangs són espessits i homogeneïtzats per facilitar-ne el tractament. Durant el procés de digestió anaeròbia es genera biogàs i un efluent líquid. Un cop deshidratats els fangs es poden usar en processos de compostatge, abocar directament per ús agrícola, valoritzar energèticament o ser enviats a un abocador com a últim recurs. L'ús final més habitual del biogàs és la combustió en un motor de cogeneració que permetrà obtenir energia calorífica i elèctrica alhora. L'energia calorífica s'aprofita per proporcionar l'energia que requereix el procés de digestió anaeròbica (ACA, 2013).

2. Introducció general

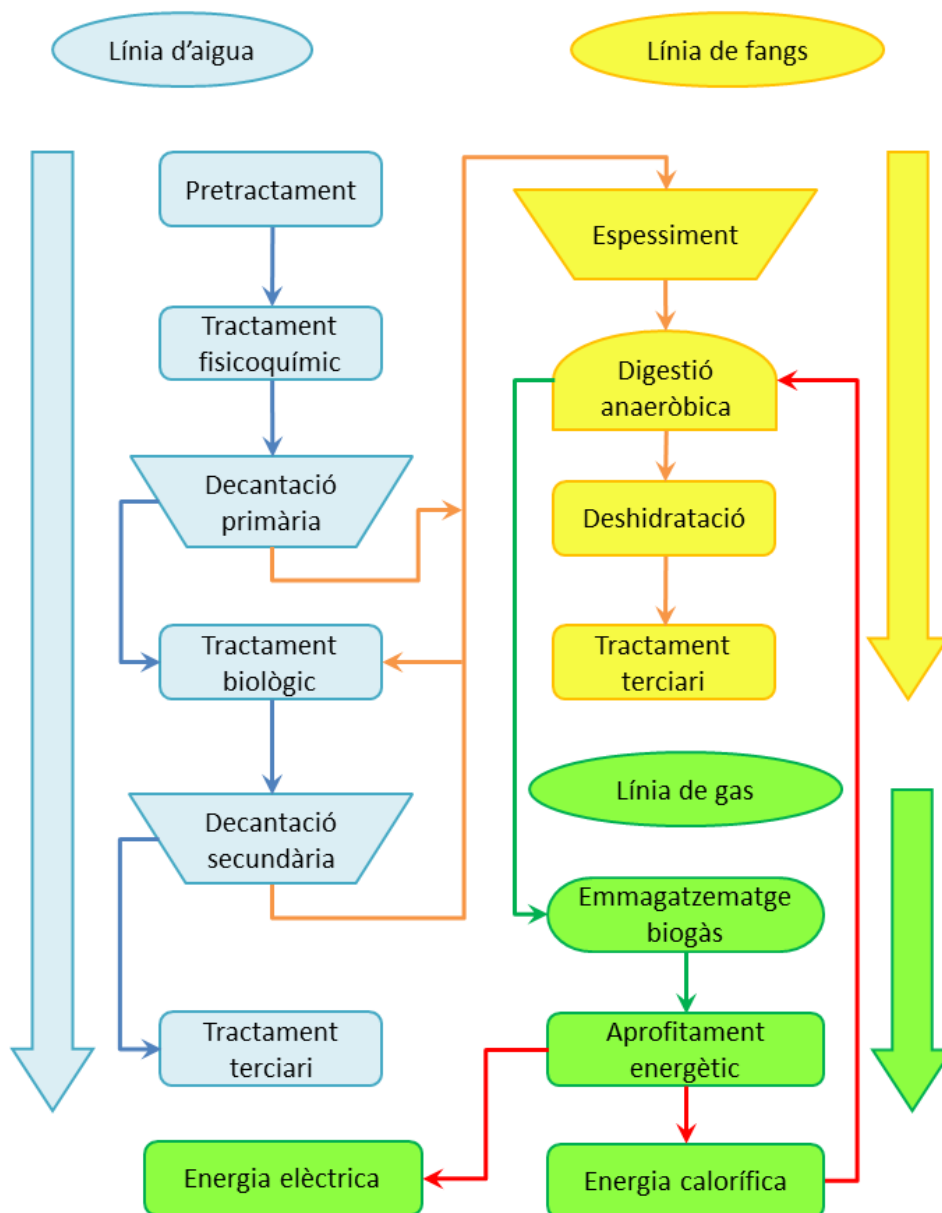


Figura 2: Esquema d'una EDAR amb pretractament, tractaments primari, secundari i terciari de l'aigua. Espessiment de fangs, digestió anaeròbia, aprofitament energètic del biogàs en un motor de cogeneració i tractament terciari del digerit.

Durant la digestió anaeròbica dels fangs de depuradora es redueix un 45 % el contingut en matèria orgànica d'aquests (suposant que a l'entrada del digester el fang presenta un contingut del 80 % de matèria orgànica) (ACA, 2013). L'interès en la digestió anaeròbia dels fangs de depuradora recau en la reducció del volum de fangs, l'estabilització i la reducció en la generació de males olors i patògens. Per altra banda, i degut a les normes mediambientals cada cop més restrictives en relació a la gestió de residus i emissió de gasos d'efecte hivernacle, la digestió anaeròbia de residus és cada cop més atractiva, ja que permet minimitzar varies problemàtiques alhora (van Lier *i col.*, 2001).

El procés de digestió es pot realitzar en condicions mesofí·les (35 ± 2 °C) o termòfiles (55 ± 2 °C). Alguns estudis treballen en condicions mesofí·les i termòfiles

simultàniament, operant amb dos reactors. En aquests reactors la reducció en el contingut de sòlids volàtils és del 50.7-58.8 %, mentre que en condicions mesofílics és del 43.5 % i en termòfiles és del 46.8 %, amb una reducció dels coliforms del 98.5-99.6 % (Song *i col.*, 2004).

Un tema que ha estat àmpliament estudiat són els pretractaments als que es poden sotmetre els fangs per tal d'obtenir una major producció de biogàs, com ara els processos tèrmics d'hidròlisis, l'ús d'ultrasons, processos químics amb oxidació i tractaments alcalins, entre d'altres. L'ús d'aquests pretractaments augmenta la biodegradabilitat dels fangs, disminuint el temps de residència necessari per a la degradació i augmentant la producció de biogàs (Carrere *i col.*, 2010).

A mode d'exemple, la composició del biogàs generat a partir de fangs de la depuradora d'aigües residuals de Reus és d'un 64 % de metà, un 31.4 % de diòxid de carboni, 3 % d'aigua, 0.2 % de sulfur d'hidrogen i 100 ppm_v de siloxans (Bruno *i col.*, 2009).

2.1.2. Aprofitament energètic del biogàs

El biogàs pot ser usat com a font d'energia per diversos usos: cremat en un motor de cogeneració per obtenir energia elèctrica i calorífica alhora, o si s'aplica un procés de purificació i enriquiment, es pot usar com a substitut del gas natural, en cel·les de combustible per obtenir energia calorífica i elèctrica o com a combustible per al transport (Figura 3). Addicionalment, l'efluent líquid que s'obté del procés de digestió pot ser filtrat i/o assecat per ser usat com a adob o, en processos de recuperació d'energia, mitjançant la incineració.

L'ús final del biogàs a cada país depèn del tipus de lleis, les subvencions aplicables, l'augment del preu de l'electricitat, i si es disposa d'accés fàcil a xarxes de calor i gas, entre d'altres. El procés més usat és la combustió en motors de cogeneració, tot i que, en alguns països de la Unió Europea s'està potenciant l'ús del biogàs en el transport (Appels *i col.*, 2008). En funció del tipus d'ús final que es vulgui donar al biogàs caldrà acondicionar-lo, eliminant uns compostos o altres.

La digestió anaeròbia seguida d'un procés de compostatge de l'efluent líquid és una estratègia per tal de minimitzar les emissions de gasos d'efecte hivernacle, reduir la contaminació difusa deguda a les males practiques agràries, reduir el volum dels residus, facilitar el transport de nitrogen d'una zona amb excés a una de deficitària i per generar alhora energia elèctrica (Chynoweth *i col.*, 1999).

2. Introducció general

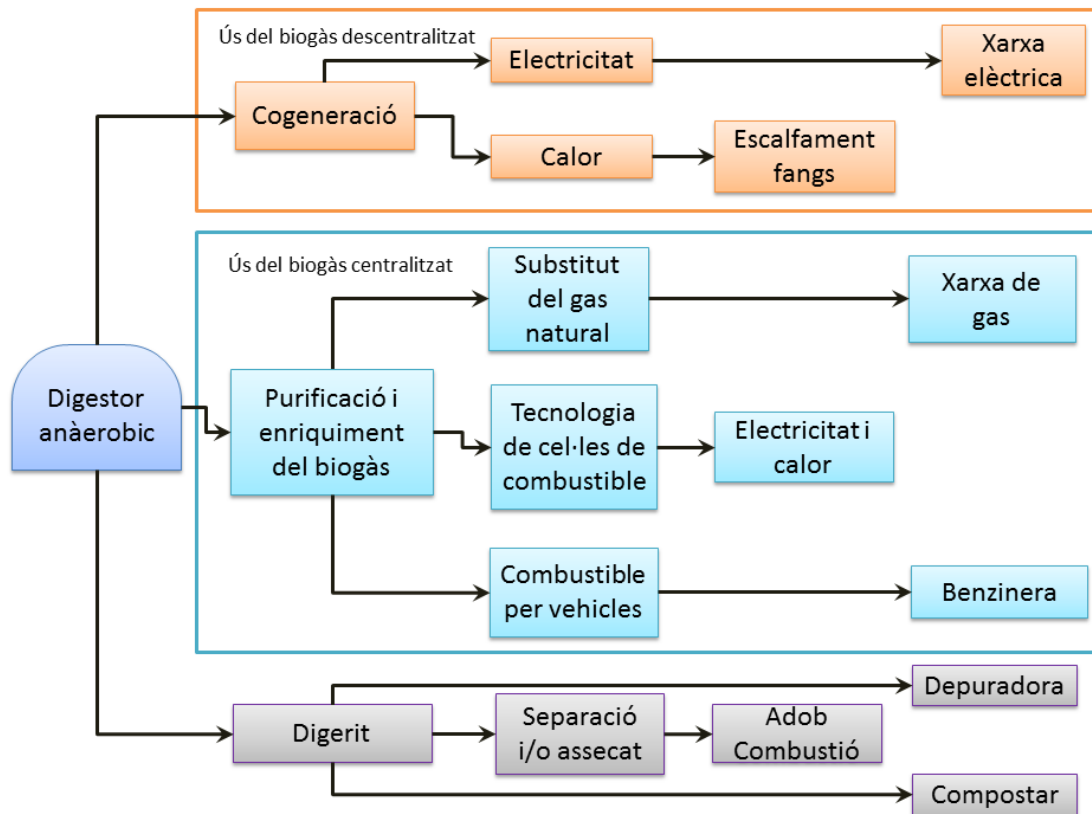


Figura 3: Esquema de l'aprofitament dels productes obtinguts a partir del procés de digestió anaeròbica. Font: Adaptada de Poeschl i col. (2010a).

2.1.2.1. Generació de calor

La caldera és l'element més simple amb el qual es pot obtenir un aprofitament energètic del biogàs. En general, la caldera s'usa per obtenir l'energia calorífica necessària pel propi procés de digestió anaeròbica. També és l'equip que presenta menors requeriments de purificació del biogàs. Pot treballar amb concentracions de sulfur d'hidrogen superiors a 1000 ppm_v, tot i que és necessari eliminar els siloxans, que podrien formar òxids de silici que s'acumulen a la cambra de combustió (Dewil *i col.*, 2006). La caldera presenta com a avantatge que en cas de que la generació de biogàs sigui insuficient per mantenir la temperatura del procés de digestió, pot funcionar amb altres combustibles. Aquest fet és molt útil en la posta en marxa de la digestió anaeròbica a les depuradores d'aigües residuals (Qasim, 1999).

2.1.2.2. Combustible per vehicles

El biogàs usat com a combustible per vehicles és comprimit fins a pressions d'entre 200-250 bar. Per aquest motiu, a més d'haver d'eliminar totalment el contingut en aigua, sulfur d'hidrogen i siloxans, cal enriquir el biogàs per reduir la concentració de CO₂. El diòxid de carboni no aporta energia calorífica durant la combustió, sinó que en consumeix, i si a més a més és comprimit, implica un consum d'energia innecessari (Ryckebosch *i col.*, 2011). S'ha estimat que la reducció en l'emissió de CO₂ al usar

biogàs com a combustible per a vehicles és del 180 % (com a grams equivalents de CO₂ MJ⁻¹ de combustible) (Börjesson i Mattiasson, 2008).

2.1.2.3. Gas de xarxa

És l'ús final menys estès de biogàs, ja que presenta un elevat cost. Tanmateix, l'increment del preu dels combustibles fòssils probablement farà que aquesta tècnica sigui més atractiva. A l'igual que per l'ús del biogàs com a combustible per vehicles, cal eliminar el sulfur d'hidrogen, l'aigua i els siloxans. Aquesta tecnologia és usada a Estats Units, Suècia, Suïssa, Alemanya i França, on s'han fixat límits per el sulfur d'hidrogen, les partícules, l'oxigen i el punt de rosada. En aquest cas també és necessari un procés d'enriquiment del biogàs (Appels *i col.*, 2008).

La injecció del biogàs a la xarxa de gas és l'ús energèticament i mediambientalment més favorable, ja que substitueix el gas natural. El principal impediment d'aquest ús és la quantitat de tractaments als que s'ha de sotmetre el biogàs per tal d'obtenir la puresa desitjada, reduint l'aplicació del biogàs a xarxa quan es genera en plantes amb grans capacitats de producció, entre 250 i 500 m³ h⁻¹ de biogàs (Poeschl *i col.*, 2010b).

2.1.2.4. Producció simultània d'energia calorífica i electricitat

Els motors de cogeneració permeten l'obtenció d'energia calorífica i elèctrica alhora, obtenint un aprofitament elèctric de fins al 43 % (Weiland, 2010). Tanmateix, com ja s'ha comentat anteriorment, el biogàs està format per un conjunt de compostos, alguns dels quals poden provocar el mal funcionament del motor de cogeneració. A la Taula 2 es mostren els valors límit especificats per tal d'aprofitar energèticament el biogàs en un motor de cogeneració.

Taula 2: Valors límit dels paràmetres clau en l'aprofitament energètic del biogàs en un motor de cogeneració. On PCI: poder calorífic inferior. Font: Campello (2009)

Paràmetre	Valor límit
PCI	17-23(MJ Nm ⁻³)
Variació PCI	< 5 % (Carburació mecànica)
Humitat relativa del gas	< 80 %
T ^a rosada gas humit	15 ⁰ C < T ⁰ gas
O ₂ al gas	< 1 %
H ₂ al gas	< 12 %
C ₄ + Hidrocarburs superiors	< 2 %
H ₂ S	< 800 (ppm _v)
Silici i siloxans	< 4 (mg Nm ⁻³)
NH ₃	< 33 (ppm _v)
Partícules sòlides (1-5μ)	< 5 (mg Nm ⁻³)

D'entre les possibles impureses del biogàs, els siloxans poden provocar una disminució del volum de la cambra de combustió i abrasió dels pistons, ja que al cremar es generen òxids de silici (Schweigkofler i Niessner, 2001). El sulfur d'hidrogen ha de ser eliminat

2. Introducció general

per tal d'aprofitar energèticament el biogàs, ja que, a part de desprendre una forta olor desagradable, al cremar es convertit en espècies altament corrosives, perjudicials per la salut i el medi ambient, com són els òxids de sofre i l'àcid sulfúric (Abatzoglou i Boivin, 2009).

2.2. Tècniques d'eliminació del sulfur d'hidrogen

Les tècniques d'eliminació dels sulfur d'hidrogen es poden dividir en dos grans blocs, les tècniques fisicoquímiques i les biològiques. El tractament es pot realitzar minimitzant la formació del sulfur d'hidrogen en el procés de digestió o eliminant el sulfur d'hidrogen present al biogàs. A la Figura 4 es mostra un esquema dels mètodes usats per tal de minimitzar l'emissió de sulfur d'hidrogen, centrant-se en les depuradores d'aigües residuals.

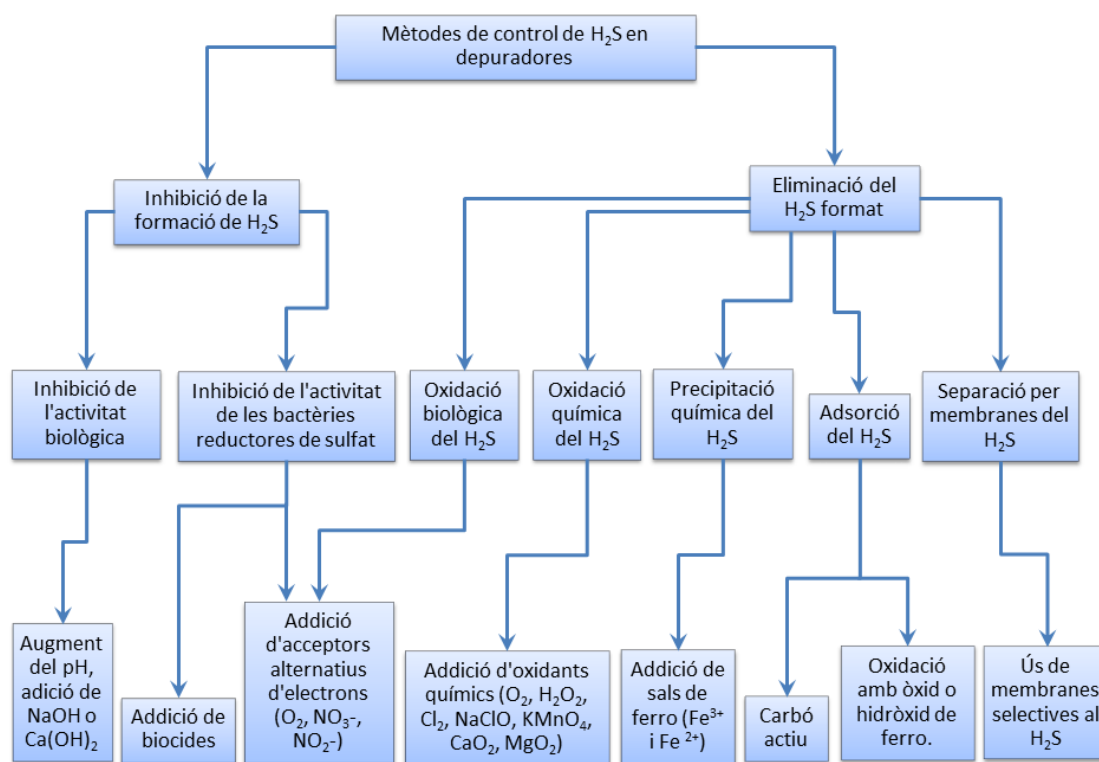


Figura 4: Esquema dels mètodes usats per evitar l'emissió de sulfur d'hidrogen.
Font: Adaptada de Zhang i col. (2008)

Quan el tractament consisteix en la inhibició de la formació del H_2S , es pot efectuar mitjançant una inhibició general dels processos biològics que en són precursors, o realitzant una inhibició específica dels bacteris responsables de la reducció dels compostos de sofre (SRB de *Sulfate Reducing Bacteria*). Aquest procés d'inhibició es pot realitzar augmentant el pH d'operació, afegint biocides (per exemple dosificant molibdè) o aportant al sistema un altre acceptor d'electrons (O_2 , NO_3^- i NO_2^-) diferent del sulfat que és present al fangs (Díaz i col., 2011). Si es vol inhibir un procés de formació del sulfur d'hidrogen cal tenir molta cura de no afectar al propi procés de digestió anaeròbia. Un mètode que s'ha demostrat efectiu és l'addició de NaOH fins a $pH=12.5-13.0$ durant un

període de 20-30 minuts, amb aquest tractament s'inhibeixen els bacteris reductors del sulfat durant un període de dies a dues setmanes (USEPA, 1991).

Una altre opció és eliminar el H_2S un cop ja s'ha format. Aquesta eliminació es pot realitzar mitjançant processos d'oxidació biològica o química, precipitació o absorció. Si es vol efectuar un tractament biològic del sulfur d'hidrogen caldrà aportar un acceptor d'electrons (O_2 , NO_3^- i NO_2^-). En el cas de voler realitzar una oxidació química serà necessari l'ús oxidants químics (O_2 , H_2O_2 , Cl_2 , $NaClO$, $KMnO_4$, CaO_2 i MgO_2). Un procés fisicoquímic amplament usat, per eliminar altes concentracions de sulfur d'hidrogen, és la precipitació química mitjançant l'addició de sals de ferro (Fe^{3+} i Fe^{2+}).

2.2.1. Minimització de l'emissió del sulfur d'hidrogen durant el procés de digestió

Les dues tècniques fisicoquímiques més emprades per reduir l'emissió de sulfur d'hidrogen durant el procés de digestió són l'addició d'aire i de clorur de ferro al digestor. Afegint un 2-6 % d'aire al procés de digestió es redueix un 80-90 % el sulfur d'hidrogen format, ja que els *Thiobacilli* oxiden el sulfur d'hidrogen a sofre elemental, quedant aquest adherit a les parets del digestor. L'addició d'aire al procés de digestió proporciona biogàs amb concentracions de sulfur d'hidrogen inferiors a 50 ppm_v. S'ha d'evitar arribar al límit d'explosibilitat, que està en el rang de 6-12 % de biogàs en aire. Per altra banda, si s'afegeix un excés d'aire al procés es podria inhibir el procés de digestió anaeròbica (Ryckebosch *i col.*, 2011). Amb l'addició de sals de ferro ($FeCl_3$, $FeCl_2$ o $FeSO_4$) es provoca la precipitació de partícules de FeS . Tanmateix amb aquesta tècnica és difícil dosificar correctament el ferro, per tal d'evitar fluctuacions de concentració de sulfur d'hidrogen a la sortida. L'ús de sals de ferro presenta un moderat cost d'inversió però un elevat cost d'operació (Schomaker *i col.*, 2000).

2.2.2. Absorció química en fase aquosa

Aquesta tècnica es basa en l'ús de processos d'absorció i reacció del sulfur d'hidrogen en fase aquosa. En funció dels reactius que s'afegeixin s'obté: l'oxidació del sulfur d'hidrogen a sofre elemental, la precipitació de sals metàl·liques de sulfur o l'absorció del sulfur d'hidrogen a la fase aquosa.

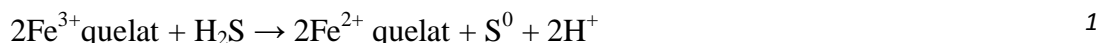
2.2.2.1. Absorció del sulfur d'hidrogen a la fase aquosa en medi bàsic

Aquest procés s'empra per biogàs amb baixes concentracions de H_2S . Si s'afegeix $NaOH$ al procés s'obté sulfur de sodi o hidrogensulfur de sodi. Aquest tipus de processos són interessants si es vol eliminar alhora el diòxid de carboni per tal d'augmentar el poder calorífic del biogàs (Wellinger i Lindberg, 2013). En tot cas, el diòxid de carboni presenta una major afinitat per la fase aquosa que el sulfur d'hidrogen, i per tant, el consum de reactius es veu incrementat en funció de la quantitat de CO_2 present al gas a tractar.

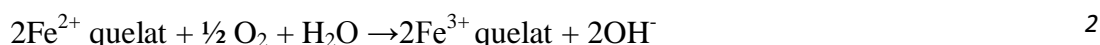
2. Introducció general

2.2.2.2. Oxidació del sulfur d'hidrogen a sofre elemental

Aquest procés es basa en l'oxidació del sulfur d'hidrogen usant una dissolució de ferro amb EDTA (àcid etilendiamintetraacètic). El quelat de ferro reacciona amb el sulfur d'hidrogen, donant com a productes de la reacció sofre elemental i el quelat de ferro inactivat (equació 1):



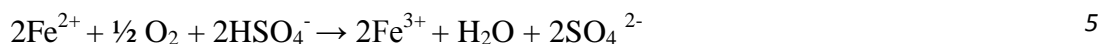
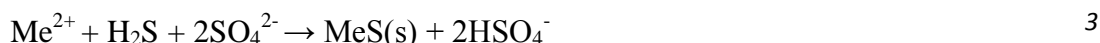
El ferro inactivat pot ésser regenerat amb oxigen, tal i com és mostra a l'equació 2:



En alguns sistemes aquest procés es realitza en dues columnes, la primera on té lloc simultàniament l'oxidació del sulfur d'hidrogen i la inactivació del quelat de ferro, i l'altre on es regenera la solució (Abatzoglou i Boivin, 2009). Iliuta *i col.* (2003) estudiaren el procés de reacció i regeneració simultani en un sol *scrubber*, amb un corrent d'aire contaminat amb sulfur d'hidrogen procedent de la indústria de la polpa i el paper. Els autors van utilitzar una solució d'EDTA que impedeix la precipitació del hidròxid de ferro a pH bàsic. També observaren que la regeneració en una mateixa columna millora el procés d'eliminació del sulfur d'hidrogen.

2.2.2.3. Precipitació de sals metàl·liques de sulfur

Aquest procés es sol realitzar en un venturi *scrubber*, ja que aquest tipus de sistemes maximitzen el contacte entre les fases. S'usa una solució que contingui sulfat de coure o zinc amb presència de ferro (III), que és el responsable de l'oxidació del sulfur d'hidrogen a sulfat. En aquest procés també hi ha una etapa de regeneració amb oxigen, tal i com es mostra a les equacions 3- 6 (ter Maat *i col.*, 2005a, 2005b).



Es tracta d'un procés oxidatiu en condicions molt corrosives (temperatura per sobre de 60 °C i formació d'àcid sulfúric) i amb un elevat cost, que difícilment pot ser aplicat al tractament del sulfur d'hidrogen present al biogàs. Actualment s'usa per eliminar el sulfur d'hidrogen present al gas que s'obté del carbó (Abatzoglou i Boivin, 2009).

2.2.3. Tècniques d'adsorció del sulfur d'hidrogen

Aquest tipus de processos són útils per tractar baixes concentracions de sulfur d'hidrogen. Aquesta tècnica, si no va acompanyada d'un procés reactiu, no es pròpiament un procés d'eliminació, sinó de transferència del contaminant de la fase gas a la fase sòlida. És necessari regenerar o canviar l'adsorbent un cop queda saturat.

2.2.3.1. Procés sec d'oxidació amb òxid de ferro

En el procés sec d'oxidació amb òxid o hidròxid de ferro es fa passar el biogàs a través d'un llit format per esferes d'òxid de ferro. Quan l'òxid queda totalment recobert de sulfur de ferro es pot regenerar mitjançant un corrent d'aire. Aquesta tècnica és molt sensible al biogàs amb un alt contingut d'humitat, ja que la humitat disminueix l'àrea de contacte. Per altra banda, al regenerar el llit s'acumula sofre elemental que redueix la vida útil del material (Ryckebosch *i col.*, 2011).

L'absorció amb òxid o hidròxid de ferro és molt similar al cas anterior, però en aquest procés s'usen pellets, escorça o llana d'acer impregnats amb la solució oxidant de ferro. Presenta una àrea de contacte superior al procés d'oxidació i cal tenir més cura durant el procés de regeneració. Aquest procés es classifica dins els tractaments per via seca, ja que la fase aquosa sols s'usa per impregnar el material de rebliment, anomenat esponja (Norris, 1943).

2.2.3.2. Adsorció amb carbó activat

L'adsorció amb carbó activat es realitza en un llit fluiditzat o empaquetat. Un cop el carbó ha quedat saturat cal regenerar-lo, tanmateix l'opció més econòmica sol ser renovar el llit (Devinny *i col.*, 1999). S'usa generalment per concentracions baixes de sulfur d'hidrogen, per exemple per tractar les olors generades en el procés de depuració de les aigües residuals. És necessària certa humitat per a l'absorció del sulfur d'hidrogen, tanmateix no es pot superar un valor de 3 mmol d'aigua g⁻¹ de carbó, ja que llavors part dels microporus queden recoberts d'aigua i, per tant, disminueix l'àrea de transferència (Adib *i col.*, 2000).

2.2.4. Separació per membranes

La separació per membranes consisteix en la compressió del corrent a tractar i el pas a través d'una (o varies) membranes. Aquestes membranes solen ser selectives a un compost, per exemple la membrana de PEUU (*poly (ether urethane urea)*) és selectiva al sulfur d'hidrogen enfront del metà. Aquest tipus de tecnologia és apte per millorar la qualitat de gasos pobres en metà, amb concentracions de CO₂ superiors al 40 % en mols i H₂S superior al 10 % en mols. Aquesta tècnica presenta com a desavantatges l'elevat cost econòmic (tant en relació a la compressió, com al cost de les pròpies membranes) i la generació d'un permeat altament contaminat que cal tractar (Hao *i col.*, 2002).

2.2.5. Tècniques biològiques d'eliminació de sulfur d'hidrogen

Les tècniques fisicoquímiques d'eliminació del sulfur d'hidrogen són més costoses que els tractaments biològics, ja que per a les primeres es requereix l'addició de reactius (Kim i Deshusses, 2005). Les tècniques biològiques es basen en l'ús de bioreactors específics anomenats biofiltres. Els biofiltres usen l'activitat metabòlica pròpia dels microorganismes per tal d'eliminar contaminants que es troben a la fase gas. El cor del procés de biofiltració són els microorganismes i, per tant, caldrà proporcionar-los les condicions físiques i químiques òptimes per al seu creixement. Per tal que els microorganismes pugin degradar el contaminat, cal que aquest es transfereixi de la fase gas a la fase aquosa. Per obtenir una eliminació eficient del contaminat caldrà que aquest compleixi certs requisits (Shareefdeen i Singh, 2005):

- El contaminant no pot ser tòxic pels microorganismes.
- El contaminant ha de ser biodegradable.
- El contaminant ha de ser relativament soluble en la fase aquosa.

Les tècniques biològiques són aptes sols per compostos oxidables, ja que la biodegradació consisteix en l'oxidació del contaminant. L'interès en els bioreactors rau en el fet de que els microorganismes usen el contaminant com a font d'energia i aliment, de tal manera que no és necessari l'ús de costosos reactius. Mitjançant l'oxidació biocatalítica dels contaminants s'obtenen com a subproductes: diòxid de carboni, aigua, compostos inorgànics (HCl, SO_x, NO_x), deguts a la presència d'heteroàtoms en els contaminants (Cl, S, N), biomassa, compostos orgànics (exopolímers) i generació de calor (ja que l'oxidació dels contaminants és una reacció exotèrmica) (Delhomenie *i col.*, 2002). Donat que alguns d'aquestes subproductes es transfereixen als lixiviats, caldrà en cada cas veure quina gestió es fa d'aquest corrent líquid.

A la Figura 5 es mostra un esquema del procés de degradació biològica d'un corrent gasós contaminat en un bioreactor. Per tal que el procés funcioni correctament cal proporcionar una sèrie de condicions: pH, temperatura, oxigen i càrrega de contaminant, entre d'altres. A part del contaminant els microorganismes requereixen altres nutrients per mantenir el seu metabolisme. Aquests poden ser subministrats al procés de forma externa (amb una dissolució preparada) o de forma interna (quan el propi material de rebliment conté els nutrients) (Shareefdeen i Singh, 2005).

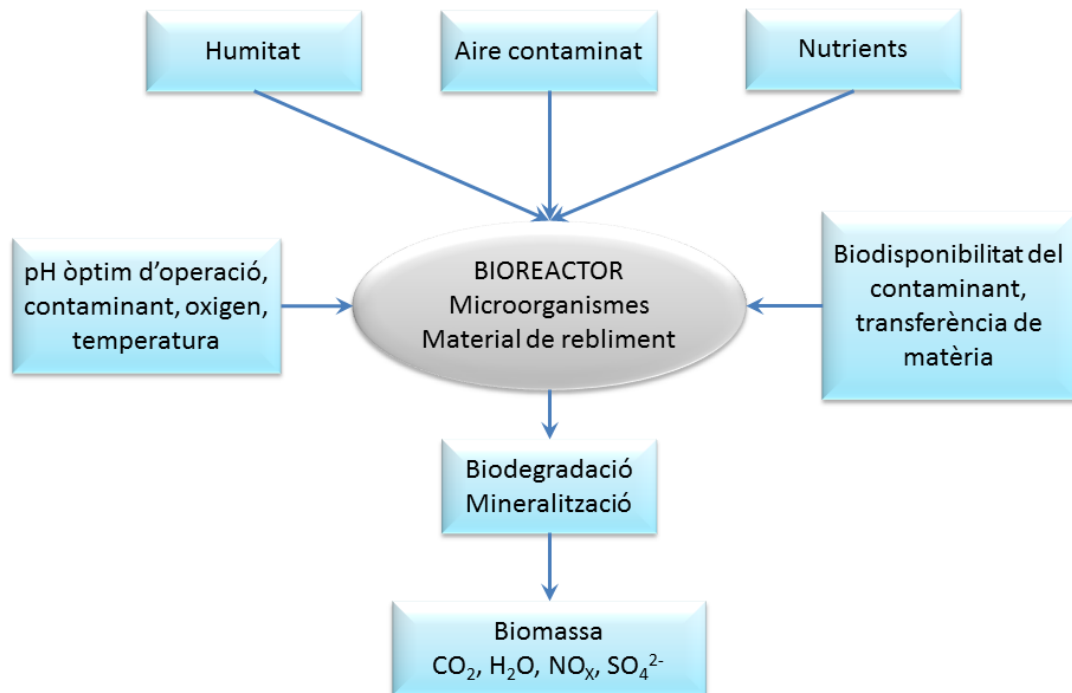


Figura 5: Procés de biodegradació en el tractament de gasos contaminants amb biofiltres. Font: Adaptada de Shareefdeen i Singh (2005).

Tot i que a la literatura es troben diverses configuracions de bioreactors pel tractament de contaminants gasosos. A la pràctica bàsicament es treballa amb biofiltres, biofiltres percoladors i bioentadors (Syed *i col.*, 2006). Les diferències principals entre ells són les característiques de la fase aquosa, si els microorganismes estan immobilitzats sobre un material o en suspensió en un tanc, el tipus de material de rebliment i el mode de circulació de la fase líquida. Tant en el biofiltres convencionals com en els percoladors s'usa el material de rebliment com a suport de la biomassa, mentre que en el cas del bioentador els microorganismes estan suspesos en un reactor continu de tanc agitat (RCTA). A la Taula 3 es mostra un resum de les principals característiques de cadascun d'ells.

2. Introducció general

Taula 3: Tècniques biològiques d'eliminació de contaminants en un corrent gasós.
Font: Adaptada de Kennes i Thalasso (1998).

Biotecnologia	Fase biològica	Fase aquosa	Eliminació del contaminant
Biofiltre convencional	Immobilitzada al rebliment	Reg esporàdic del llit amb la solució de nutrients	Al rebliment Al biofilm
Biorentador	Suspensa al bioreactor, a la fase aquosa	Mòbil Dispersió continua Recirculació	Separació del contaminant a la columna d'absorció Oxidació dels contaminant al bioreactor
Biofiltre percolador	Immobilitzada al rebliment	Mòbil Reg continu Possible recirculació	Al biofilm

2.2.5.1. Tipus de bioreactors

A continuació es descriuen els tres bioreactors més usats: el biofiltre convencional, el biorentador i el biofiltre percolador. Existeixen altres sistemes per a l'eliminació biològica del sulfur d'hidrogen, per exemple amb llits fluïditzats (Celis-Garcia *i col.*, 2008), o amb reactors de fototubs (aquests reactors usen bacteris fotoautotròfics) (Kim *i col.*, 1991), tot i que no s'han implementat en el mateix grau que les anteriors.

i. Biofiltre convencional

Els biofiltres convencionals consisteixen en un llit reblert amb materials generalment orgànics. La fase gas (prèviament humidificada) és impulsada a través del llit, on entra en contacte amb el biofilm que recobreix el material de rebliment. Al biofilm és on té lloc la degradació del contaminant. En aquests tipus d'equips la regulació del pH és complicada, ja que el reg s'efectua esporàdicament i, per tant, es poden acumular els subproductes de degradació en alguns punts del bioreactor. La fase aquosa, subministrada amb un reg periòdic, pot contenir els nutrients si no són intrínsecs del material (Leson i Winer, 1991). Per tal d'evitar l'asseccament excessiu de la biomassa, els biofiltres convencionals, requereixen un procés previ d'humidificació del corrent gasós a tractar (Figura 6).

Existeixen dues configuracions preferents de biofiltres convencionals: els oberts a l'atmosfera i els tancats. El biofiltres oberts tenen com inconvenients la difícil regulació de la humitat, l'efecte de la temperatura exterior sobre el procés, el possible creixement de plantes que redueix el contacte biofilm-gas i que, degut a les seves característiques, estan restringits a operar amb corrents de gas ascendents. Els tancats operen indistintament amb corrents de gas ascendents i descendents, minimitzants els inconvenients prèviament exposats (Lith *i col.*, 1997).

Els biofiltres presenten àrees interfacials elevades, en funció del tipus de material de rebliment usat per immobilitzar la biomassa, i són adequats per tractar corrents amb moderada concentració de compostos orgànics volàtils. Al no tenir fase aquosa mòbil són recomanats per tractar compostos poc solubles en aigua (Guieysse *i col.*, 2008).

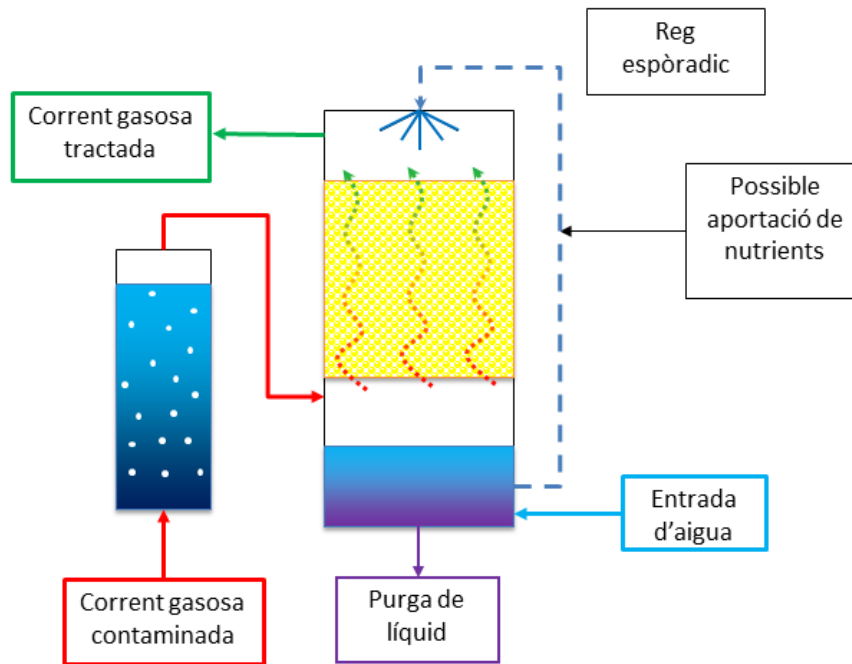


Figura 6: Esquema d'un biofiltre convencional. Font: Adaptada de Devanny i col. (1999).

Els biofiltres convencionals són adequats pel tractament de baixes càrregues de sulfur d'hidrogen, donat que el reg és esporàdic i, per tant, es pot donar acumulació de subproductes al biofilm, al eliminar altes càrregues, que podria provocar la inhibició dels microorganismes. Es poden usar, per exemple, per tractar les olors generades en el procés de tractament de les aigües residuals, amb eliminacions reportades de sulfur d'hidrogen en el rang del 90 al 100 %, mentre que l'eliminació de compostos orgànics volàtils és inferior al 90 % (Wani *i col.*, 1997, Iranpour *i col.*, 2005).

ii. Biorentador

En els biorentadors, el contaminant és transferit a una fase líquida en una torre d'absorció, i posteriorment, el corrent líquid és enviat a un RCTA on hi ha la biomassa suspesa. En aquest reactor és on té lloc la biodegradació del contaminant (Figura 7). Posteriorment, la fase líquida és recirculada (un cop decantada) a la columna d'absorció. Els corrents líquid i gasós solen actuar en contracorrent, amb la columna buida o amb rebliment. Tanmateix, si s'usa material de rebliment es millora l'eficàcia del procés a partir de l'augment de la transferència de massa (Humeau *i col.*, 2004).

El tanc mesclador sol ser més gran que la torre d'absorció i conté els fangs actius, en suspensió o immobilitzats. El temps de residència al tanc sol ser d'entre 20 i 40 dies (Delhomenie i Heitz, 2005). Els biorentadors presenten estabilitat operacional i permeten un control acurat del pH i els nutrients i no tenen problemes de caiguda de pressió. Tanmateix aquests equips només permeten tractar compostos amb una elevada solubilitat (Nishimura i Yoda, 1997).

2. Introducció general

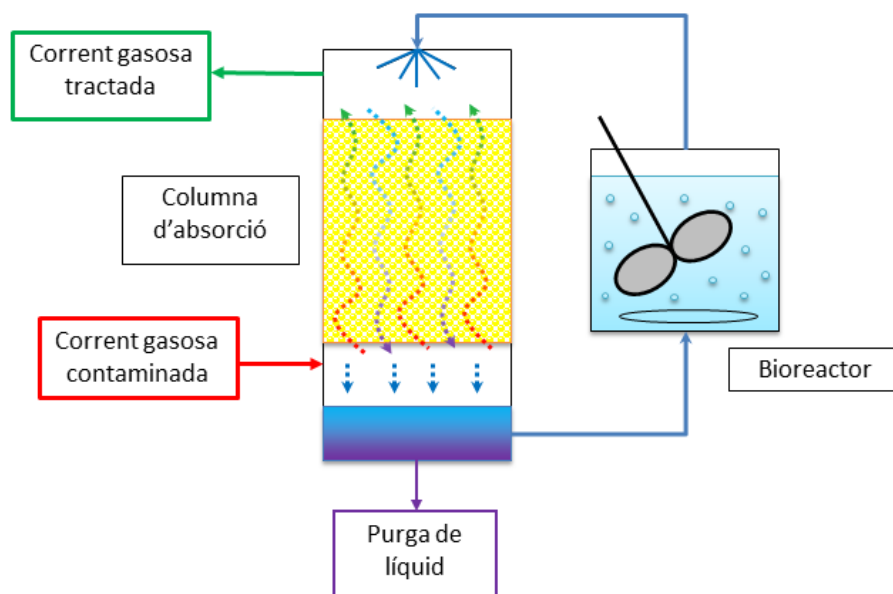


Figura 7: Esquema d'un bioreactor. Font: Adaptada de Hansen i Rindel (2000).

En el tractament de corrents contaminants amb sulfur d'hidrogen l'oxigen necessari per a l'oxidació es pot aportar al bioreactor. Es tracta d'equips molt compactes, que permeten grans variacions del cabal i de la concentració del contaminant d'entrada (Potivichayanon *i col.*, 2006). Aquest tipus d'equips s'han usat per eliminar les olors generades en el procés de depuració d'aigües residuals, obtenint-se eliminacions del sulfur d'hidrogen del 99 % (Hansen i Rindel, 2000).

El procés comercial més conegut que es basa en l'ús de bioreactors és el Paques-Thiopaq®. Aquest procés consisteix en l'absorció en medi bàsic del sulfur d'hidrogen i el diòxid de carboni. El sulfur d'hidrogen és oxidat a sofre elemental, generant OH^- que minimitza el consum de sosa. En aquest procés es busca que el producte de l'oxidació del sulfur d'hidrogen sigui el sofre elemental, que és eliminat del procés mitjançant decantació i centrifugació (Reidl, 1999).

iii. Biofiltre percolador

En un biofiltre percolador (BFP) el gas contaminat passa a través d'un llit, que és contínuament irrigat amb fase aquosa recirculada (Figura 8). La fase líquida conté els nutrients necessaris per al creixement del biofilm, ja que en aquest cas no és recomanable l'ús d'un material de rebliment orgànic, que seria ràpidament degradat degut a la continua percolació de la fase líquida. El reactor permet la circulació de la fase gas en ambdós sentits (ascendent i descendent), tot i que alguns estudis demostren, que la influència del contacte a contracorrent o en paral·lel de les dues fases no afecta a la capacitat de biodegradació (Cox i Deshusses, 1998). Hi ha altres estudis on s'ha vist que en els sistemes en paral·lel l'eliminació té lloc de forma lineal al llarg del biofiltre, mentre que a contracorrent es dona més d'un 50 % de l'eliminació a la primera part del reactor (Jin *i*

col., 2005a). També s'ha estudiat la biofiltració en sistemes horitzontals reblerts amb carbó actiu, obtenint eficàcies d'eliminació mitjanes del 90 % tractant de 20-100 ppm_v de H₂S (Duan i col., 2005).

El reg continu permet mantenir el rebliment humit sense necessitat d'una humidificació prèvia del corrent gasós, eliminar possibles subproductes que podrien resultar perjudicials pels microorganismes i millorar la transferència de matèria d'una fase a l'altra (Rattanapan i Ounsaneha, 2012).

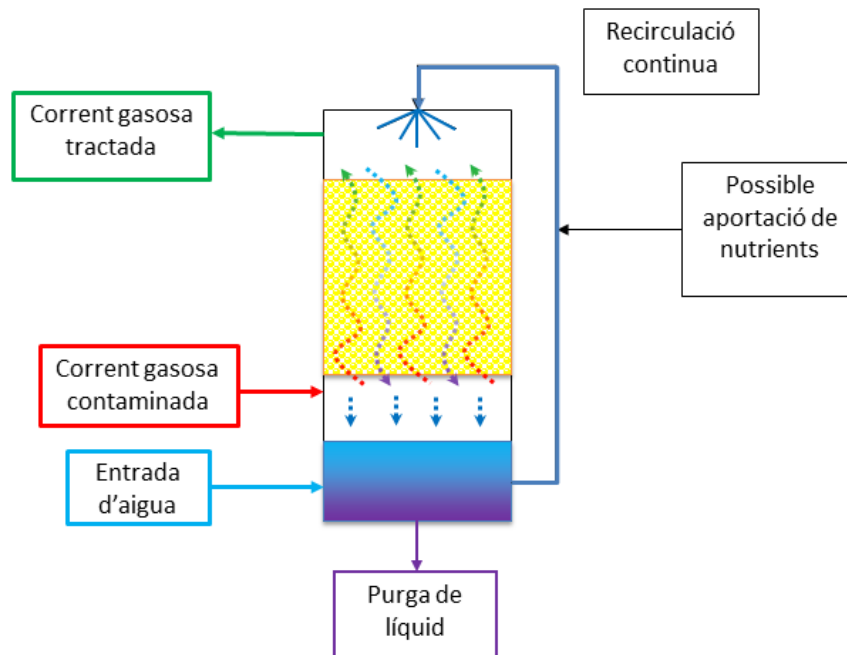


Figura 8: Biofiltre percolador. Font: Adaptada de Shareefdeen i Singh (2005).

El biofiltre percolador és adequat per tractar contaminants solubles, ja que el contacte del contaminant amb els microorganismes és simultani a l'absorció (Cox i Deshusses, 1998). Els biofiltres percoladors solen presentar més complexitat de construcció i operació, però permeten tractar càrregues de contaminants més elevades que els biofiltres, i no presenten problemes d'inhibició microbiana deguda a l'acumulació de subproductes biològics (Yang i Allen, 1994). L'inconvenient més evident quan es treballa amb biofiltres percoladors és l'obturació del llit deguda al excessiu creixement de la biomassa, que pot provocar pèrdues de pressió al llit (augmentat el cost d'operació), afavorir l'aparició de camins preferents a través del llit (*bed channeling*), i conseqüentment, la creació de zones anaeròbiques (Kennes i Thalasso, 1998). Els canals poden provocar l'emissió dels contaminants a l'atmosfera, ja que el temps de contacte entre les fases és redueix i el contaminant podria no ser degradat (Alonso i col., 1998). Aquest procés també es pot realitzar en condicions anòxiques, usant el nitrat enlloc de l'oxigen (Soreanu i col., 2008 i Fernández i col. 2013).

2.2.5.2. La importància del material de rebliment

L'eficàcia dels biofiltres depèn en gran mesura de les propietats i característiques del material filtrant, com són la superfície específica, la porositat, el grau de compactació, la capacitat de retenció d'aigua i l'habilitat per mantenir la població microbiana (Dorado *i col.*, 2010). El material de rebliment té com a objectius:

- Fer de suport a la biomassa
- Facilitar el contacte interfacial i permetre una bona transferència de matèria entre el gas i el biofilm
- Afavorir el creixement de la biomassa
- Resistir la compactació

Tant pot tractar-se de materials orgànics com inorgànics. Els materials orgànics són preferits per alguns autors ja que poden ser usats com a font de nutrients pels microorganismes, i fins i tot, poden proveir el biofiltre dels microorganismes sense necessitat d'inocular (Elias *i col.*, 2002). Alguns materials orgànics presenten capacitat tampó (Barona *i col.*, 2004), aquest fet beneficia els microorganismes, ja que grans variacions de pH poden afectar a les poblacions microbianes. Tanmateix aquest tipus de material, en general, sol degradar-se degut al propi desenvolupament de la biomassa, presenta tendència a compactar-se (Kim *i col.*, 2000) i en presència d'un corrent d'aigua continuada (com seria el cas del biofiltre percolador) es degrada ràpidament. La suma d'aquests fenòmens es tradueix en un augment de la pèrdua de càrrega a través del llit, que augmentarà els costos d'operació i implicarà el canvi del material de rebliment. Els materials orgànics presenten una menor vida útil que els inorgànics (Dorado *i col.*, 2010).

A escala industrial, és habitual que la concentració de contaminant d'entrada al reactor no sigui constant, una pujada sobtada podria provocar inhibició per substrat de la biomassa. Per altra banda, també és habitual que els bioreactors industrials es vegin sotmesos a parades de l'alimentació (caps de setmana i vacances), en aquestes condicions la biomassa pot morir per falta d'aliment. L'ús de carbó actiu com a material de rebliment s'ha demostrat com una estratègia que permet al biofiltre operar amb cabals variables d'entrada, o fins i tot, operar amb parades d'alimentació (Dorado *i col.*, 2012a).

Els materials inorgànics més usats són materials plàstics, resines, escuma de poliuretà, roca volcànica i materials ceràmics (Kim i Deshusses, 2008). Sovint els materials de rebliment usats en biofiltració són els mateixos que s'usen per a les operacions unitàries de separació (pall rings, raschig rings, entre d'altres). Aquests materials es caracteritzen per posseir una elevada àrea interfacial. Presenten l'avantatge de que no es degraden amb el corrent líquid, tot i que requereixen forçosament una etapa d'inoculació.

2.2.5.3. El procés d'inoculació

La inoculació d'un biofiltre es pot realitzar, bàsicament, de tres maneres: aportant un o més consorcis microbians comercials, amb fangs de depuradora procedents del procés biològic secundari o amb el propi material de rebliment (per exemple usant compost on ja hi ha una gran varietat de microorganismes). En general el mètode més usat per a la inoculació és l'ús de llots actius de depuradora (Cox *i col.*, 1997). Els biofiltres són inevitablement espais biològics oberts i, per tant, són susceptibles de ser colonitzats per fongs externs. A més a més, la població a l'interior del biofiltre pot canviar depenent de les condicions d'operació (pH, humitat, càrrega de contaminant). Al biofiltre poden conviure varies espècies, ja que per tal de degradar els contaminants es generen metabòlits que poden ser aprofitats per una o altra espècie. Per altra banda, les condicions a l'interior del biofiltre no són homogènies i, per tant, es pot donar el cas de que a les capes més superficials del biofilm es troben espècies diferents a les que es troben a les capes profundes, on hi ha menys oxigen i més aigua. Addicionalment al llarg del biofiltre les condicions varien, ja que a l'entrada la concentració de contaminant i l'oxigen és major que a la sortida. La suma d'aquests factors determinaran els tipus de microorganismes que habitaran el biofiltre (Devinny *i col.*, 1999).

2.3. Mecanismes involucrats en el procés de biofiltració

Per tal de poder entendre el mecanisme de la biofiltració, cal comprendre els fenòmens que tenen lloc a l'interior del biofiltre. Per aquest motiu a continuació es descriuen les etapes en el procés de biodegradació d'un contaminant gasós.

Els biofiltres percoladors estan constituïts per una fase gas, per on circula el contaminant que es vol eliminar, la fase líquida recirculada que impedeix l'acumulació de subproductes al biofilm, la fase biofilm, que és on tenen lloc els fenòmens de degradació, i finalment, el material de rebliment, que és el suport de la biomassa (Figura 9). A la fase gas tenen lloc fenòmens d'advecció i de dispersió. El contaminant i l'oxigen són transferits a la fase líquida i llavors difonen a través de la pel·lícula líquida fins al biofilm. Un cop al biofilm, tenen lloc simultàniament la difusió i l'eliminació a través de processos oxidatius. Si es treballa amb un material de rebliment absorbent, com ara carbó actiu, també té lloc el fenomen d'adsorció del contaminant al material de rebliment. Al biofilm es generen els subproductes de la degradació, que poden difondre fins a la capa líquida o romandre al biofilm. Cal contemplar també el creixement de la biomassa i el despreniment de certa part d'aquesta biomassa, ja sia per mort cel·lular o arrossegament de la fase líquida. Depenent del contingut en humitat de la fase gas es pot donar evaporació de la fase líquida (Devinny i Ramesh, 2005).

2. Introducció general

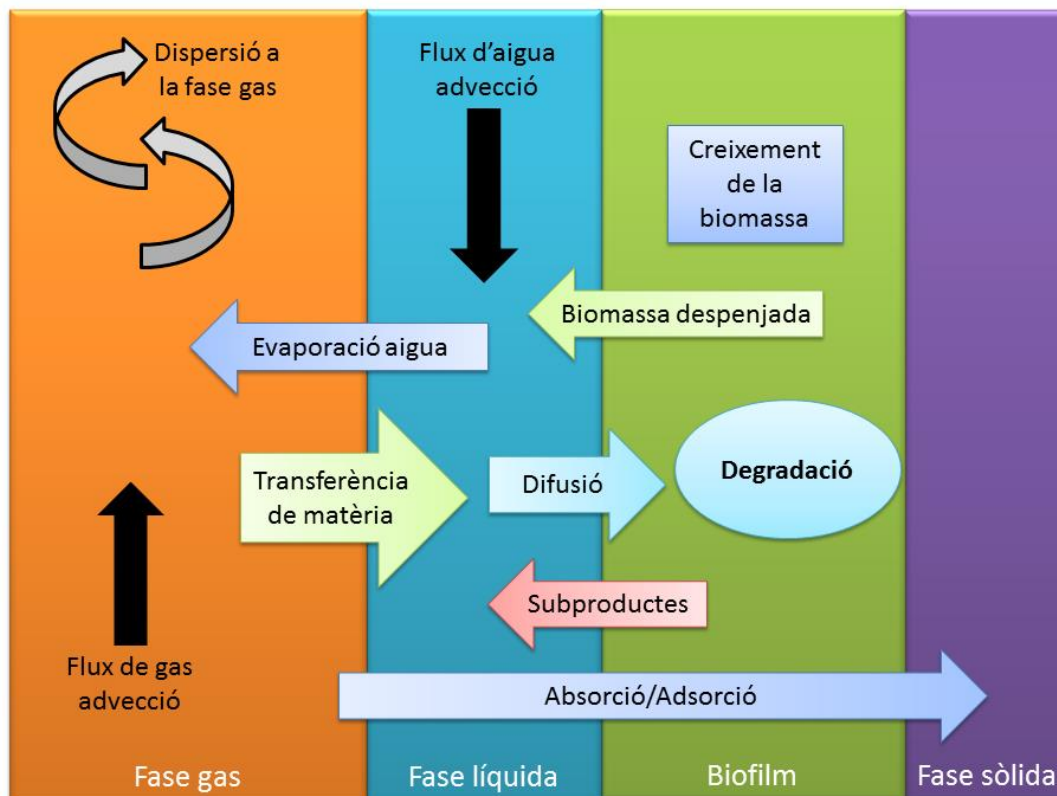


Figura 9: Fenòmens físics i microbiològics que tenen lloc a l'interior d'un biofiltre percolador. Font: Adaptada de Devinyy i Ramesh (2005).

En el procés d'eliminació d'un contaminant de la fase gas és poden considerar dues etapes clau:

- La capacitat de biodegradació per part dels microorganismes.
- La resistència a la transferència del contaminant des de la fase gas a la fase líquida i/o biofilm.

2.3.1. Degradació biològica del sulfur d'hidrogen

L'eliminació biològica del sulfur d'hidrogen es pot realitzar amb mètodes directes o indirectes. El mètode directe consisteix en l'oxidació del sulfur d'hidrogen per part de bacteris fotoautotròfics o quimiolitotròfics. Aquests bacteris usen el sulfur d'hidrogen com a donador d'electrons i l'oxiden a sofre o sulfat, i el diòxid de carboni com a font de carboni. Amb la diferència que els fotoautotròfics usen l'energia del sol i els quimiolitotròfics usen l'energia dels compostos reduïts. Els fotoautotròfics usen el diòxid de carboni com a acceptor d'electrons, mentre que les quimiolitotròfiques usen l'oxigen o el nitrat/nitrit, depenent de si són espècies aeròbiques o anaeròbiques, respectivament. El mètode indirecte consisteix en realitzar l'oxidació del sulfur d'hidrogen mitjançant un agent oxidant i regenerar l'oxidant mitjançant els microorganismes. A la Figura 10 es mostra un esquema del cicle biològic del sofre, on s'observen els processos d'oxidació directa efectuats per bacteris quimiolitotròfics i fotoautotròfics (Zhang *i col.*, 2008).

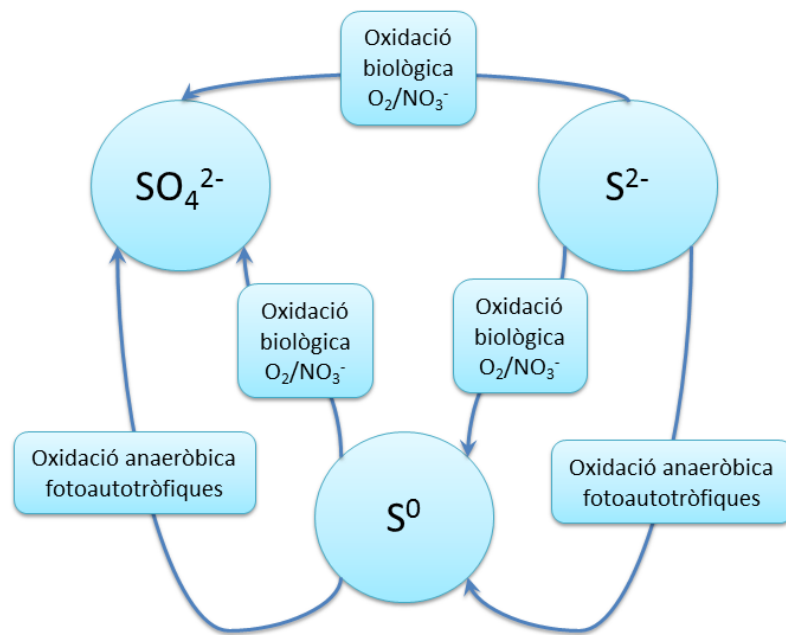


Figura 10: Esquema del cicle biològic del sofre. Font: Adaptada de Tang i col. (2009) i Kuenen (1975).

Els microorganismes responsables de la degradació del sulfur d'hidrogen són sulfuro oxidants (anomenats SOB, de *Sulfur Oxidizing Bacteria*). De la revisió bibliogràfica se'n desprèn que el tipus de microorganismes responsables de l'oxidació del sulfur d'hidrogen depenen en gran mesura de les condicions d'operació (pH, concentració d'oxigen, càrrega de contaminant i inòcul).

Els bacteris quimiolitotròfics, també anomenats incolors del sofre (*colorless sulphur bacteria*), són entre d'altres: *Thiobacillus*, *Acidithiobacillus*, *Achromatium*, *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Thioplaca*, *Thiomicrospira*, *Thiosphaera* i *Thermothrix*. Alguns d'aquests gèneres, com ara *Thiobacillus* o *Acidithiobacillus*, són capaços de viure en ambients extremadament àcids, ja que un dels productes de la reacció d'oxidació és l'àcid sulfúric (Tang i col., 2009). En general el gènere més usat en la biofiltració del sulfur d'hidrogen és *Thiobacillus*, ja que té pocs requeriments de nutrients, usa l'oxidació el sulfur d'hidrogen com a font d'energia i el diòxid de carboni com a font de carboni (Rattanapan i Ounsaneha, 2012). Per exemple, Silva i col. (2012) van estudiar l'eliminació de sulfur d'hidrogen i sulfur de dimetil en dos biofiltres percoladors en sèrie. Van inocular el primer biofiltre amb *A. thiooxidans* i el segon amb *T. thioparus*, el sulfur d'hidrogen s'eliminava al primer biofiltre, mentre que el sulfur de dimetil s'eliminava al segon biofiltre.

Les condicions a l'interior d'un biofiltre varien al llarg de l'altura, ja que a l'entrada del reactor es dona una major concentració que va disminuint al llarg de l'altura de l'equip. En aquest sentit al treball de Mestre i col. (2010) s'estudià la població bacteriana en un biofiltre percolador a escala laboratori inoculat amb fangs de l'Estació depuradora de

2. Introducció general

Manresa, eliminant unes 2000 ppm_v de sulfur d'hidrogen i treballant a pH 6.5-7. El gènere dominant al biofiltre era *Thiothrix*, observaren que a la primera part del reactor (entrada del sulfur d'hidrogen) les espècies dominants eren 100 % SOB, entre elles *Thiobacillus intermedia* i *Sulfurimonas denitrificans*, que són espècies facultatives anaeròbies. Aquest fet és consistent amb la dinàmica del BFP, ja que a l'entrada és on existeix un major rati de sulfur d'hidrogen/oxigen, per tant a l'entrada del BFP és donen les condicions amb més dèficit d'oxigen de tot el biofiltre. A la sortida del reactor observaren un 70 % de SOB, majoritàriament del gènere *Thiothrix*. La reducció en la població de SOB al llarg del bioreactor l'atribueixen a la reducció en la concentració de sulfur d'hidrogen a les últimes capes.

L'oxidació del sulfur d'hidrogen pot realitzar-se en condicions aeròbiques o anòxiques (Montebello *i col.*, 2012), de tal manera que l'acceptor d'electrons serà l'oxigen o el nitrat, respectivament. En el procés aeròbic d'oxidació del sulfur d'hidrogen els productes majoritaris són sofre (sòlid pastós) i sulfat, d'acord amb les reaccions 7-11 (Madigan *i col.*, 2009):

$H_2S_{(g)} \leftrightarrow H_2S_{(aq)}$	Dissolució	7
$H_2S_{(aq)} \leftrightarrow HS^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$	Dissociació	8
$HS^-_{(aq)} + 0.5 O_{2(aq)} \rightarrow S^0_{(s)} + OH^-_{(aq)}$	$\Delta G^0 = -209.4 \text{ KJ reacció}^{-1}$	9
$S^0_{(s)} + 3/2 O_{2(aq)} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-}_{(aq)} + 2H^+_{(aq)}$	$\Delta G^0 = -587.1 \text{ KJ reacció}^{-1}$	10
$HS^-_{(aq)} + 2 O_{2(aq)} \rightarrow SO_4^{2-}_{(aq)} + H^+_{(aq)}$	$\Delta G^0 = -798.2 \text{ KJ reacció}^{-1}$	11

Alguns autors suposen que té lloc d'acord amb les reaccions 7-10 (Chung *i col.*, 1996), mentre que altres estudis suposen que la degradació es dona directament amb la conversió a sulfat, d'acord amb les reaccions 7, 8 i 11 (Kim *i col.*, 2002).

En cas de realitzar aquest procés en un biofiltre percolador, el sulfat pot ésser eliminat mitjançant purgues de la fase líquida, mentre que el sofre elemental és més fàcil que pugui quedar retintut en el material degut a la seva insolubilitat. L'acumulació de sofre elemental augmenta els costos d'operació de l'equip, ja que és necessària més energia per tal d'impulsar el gas a tractar. Addicionalment, a l'augmentar l'acumulació de sofre a l'equip, es redueix el temps de contacte entre les fases gas i líquida, augmentat els problemes de transferència de matèria associats al tractament aerobi del sulfur d'hidrogen. Davant d'un episodi d'acumulació, si no es realitza cap acció correctora, es pot donar l'obturgació total del llit, que es traduirà en la impossibilitat del corrent de gas de travessar el llit, i l'obligació a la parada i neteja i/o canvi del material (Fortuny *i col.*, 2008).

2.3.2. La transferència de matèria en el procés de biodegradació del sulfur d'hidrogen

Els fenòmens de transferència de matèria han estat un tema d'estudi rellevant en el món de l'enginyeria, ja que molts processos industrials de separació es basen en aquests fenòmens (per exemple la destil·lació, la absorció, la condensació i l'extracció). En general, l'estudi del procés de transport d'un solut d'una fase gas a una altra fase líquida es descriu a partir de la teoria de la doble pel·lícula (Lewis i Whitman, 1924). Aquesta teoria es basa en considerar que la resistència a la transferència és deguda a l'existència de dues pel·lícules molt primes, que es troben a ambdós costats de la interfase gas-líquid (Figura 11). A les pel·lícules properes a la interfase se les anomena interfases gas i líquid, i es consideren estacionàries. La transferència a les interfases gas i líquida és lenta, ja que es dona per difusió molecular. Fora de les interfases, a les fases gas i líquida, hi ha agitació i, per tant, la transferència es dona per turbulència. A la interfase gas-líquid les fases es troben en equilibri. Aquest equilibri es pot descriure per la llei de Henry (equació 12). El gradient de concentració és lineal a cada una de les pel·lícules i nul fora d'elles (Dumont i Delmas, 2003).

$$H = \frac{C_G}{C_L} \quad 12$$

On H és el coeficient de Henry (adimensional), C_G i C_L són les concentracions a la fase gas i líquida, respectivament (g m^{-3}).

El flux de matèria interfacial es defineix com la relació entre el coeficient parcial, i la diferència de concentració a la interfase i al si de la fase (equació 13):

$$N = k_G \cdot (C_G - C_{G,i}) = k_L \cdot (C_{L,i} - C_L) \quad 13$$

On N és el flux de matèria expressat ($\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$), k_G i k_L són els coeficients parcials de transferència de matèria pel gas i el líquid, respectivament (m s^{-1}), C_G i C_L són les concentracions a la fase gas i líquid, respectivament (g m^{-3}), i $C_{G,i}$ i $C_{L,i}$ són les concentracions a les interfases gas i líquid, respectivament (g m^{-3}). Els coeficients de transferència de matèria queden definits com una velocitat lineal de pas de contaminant entre les dues fases.

Les concentracions a la interfase ($C_{G,i}$ i $C_{L,i}$) no es poden mesurar fàcilment, però si les concentracions al si de les fases (C_G i C_L). Per aquest motiu, l'equació 13 s'expressa de la forma (equació 14):

$$N = K_G \cdot (C_G - C_G^*) = K_L \cdot (C_L^* - C_L) \quad 14$$

2. Introducció general

On C_G^* i C_L^* són les concentracions en equilibri a la fase gas i la líquida, respectivament (g m^{-3}), K_G i K_L són els coeficients de transferència de matèria globals per al gas i el líquid, respectivament (m s^{-1}).

Quan es compleix la llei de Henry, els coeficients globals i els individuals de transferència de matèria es relacionen d'acord amb les equacions 15 i 16:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \quad 15$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{H \cdot k_G} + \frac{1}{k_L} \quad 16$$

Si els valors de k_G i k_L són similars, per exemple, quan s'està treballant en condicions d'elevada turbulència, en funció del coeficient de Henry:

Si el coeficient de Henry és inferior a la unitat, fet que implica que el compost és molt soluble en aigua, H/k_L és menyspreable front $1/k_G$. És diu que la velocitat de transferència de matèria està controlada per la resistència a la fase gasosa i, per tant (equació 17):

$$\frac{1}{K_G} \approx \frac{1}{k_G} \quad 17$$

Si el coeficient de Henry és superior a la unitat, el compost és relativament poc soluble en el líquid, $1/H \cdot k_G$ és menyspreable front $1/k_L$. És diu que la velocitat de transferència de matèria està controlada per la resistència a la fase líquida, d'acord amb l'equació 18:

$$\frac{1}{K_L} \approx \frac{1}{k_L} \quad 18$$

Quan es calculen experimentalment els coeficients de transferència de massa s'obté el conjunt coeficient global per àrea interfacial. L'àrea interfacial és diferent a l'àrea específica, ja que pot haver-hi parts del material que no estan humides, o la biomassa pot créixer i tancar alguns porus del material. La determinació de les àrees de transferència de massa sol ser complicada, ja que depèn del cabals de gas, de líquid i del material emprat (Kraakman *i col.*, 2011). Els coeficients de transferència de massa globals s'usen per quantificar la transferència de matèria en sistemes on, degut a la complexitat de la dinàmica de fluids, és impossible quantificar la contribució de la transferència deguda a la turbulència i la deguda a la difusivitat (Treybal, 1988).

El mecanisme de transferència de massa depèn del règim de circulació dels fluids:

- Transferència de massa molecular: la massa és transferida degut al moviment molecular dels fluids (moviment individual de les molècules). Es pot donar en sistemes de fluids estancats o amb poc moviment, en règim laminar.
- Transferència de massa convectiva: La massa és transferida degut al moviment global del fluid. Es dona en règim turbulent.

Generalment els dos mecanismes actuen de manera simultània, malgrat que un dels dos pot dominar quantitativament; si és així, només cal considerar el dominant. Els coeficients de transferència de massa pels diferents components en una fase, difereixen en major proporció entre si en condicions on preval la difusió molecular. En condicions de turbulència, on la difusió molecular perd rellevància, els coeficients de rapidesa es tornen similars per tots els components de la fase.

Tenint en compte els processos que anteriorment han estat descrits, a la Figura 11 es mostra un esquema de les diferents resistències i passos que troba l'oxigen per tal d'arribar als microorganismes. Partint de la fase de gas (bombolla d'aire) cap al líquid (1), s'arriba a la interfase de contacte gas-líquid, en la qual l'oxigen troba la primera resistència, la interfase gas $1/k_G$ (2), la concentració a la interfase gas-líquid queda definida pel coeficient de Henry, l'oxigen creua la interfase líquida $1/k_L$ (3), i és transportat cap al sí del líquid mitjançant processos difusius (4). Finalment, és transportat fins a la paret cel·lular on es troba una nova interfase, en aquest cas, líquid-sòlid (5 i 6).

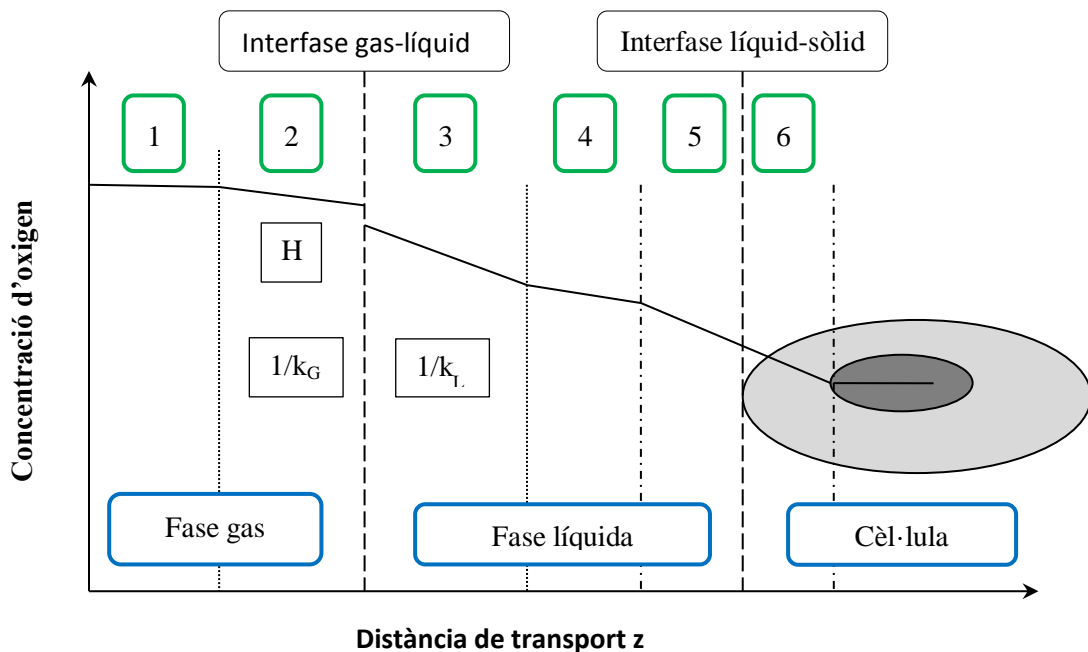


Figura 11: Passos i resistències a la transferència d'oxigen fins als microorganismes. On 1. Bombolla de gas, 2. Interfase gas, 3. Interfase líquida, 4. Fase líquida, 5. Interfase líquida, 6. Fase sòlida, H: Coeficient de Henry i k_G i k_L : Coeficients individuals de transferència de matèria gas i líquid, respectivament. Font: Adaptada de Garcia-Ochoa i Gomez (2009).

2.3.3. Transferència intensiva d'oxigen a la fase aquosa

La majoria dels processos microbiològics usats a nivell industrial són aeròbics, i generalment es duen a terme en fase aquosa, que conté sals i substàncies orgàniques. En aquests processos l'oxigen és un substrat clau pel creixement de la biomassa i la degradació metabòlica. Existeixen una gran varietat de factors que afecten a la transferència d'oxigen, des de les característiques de la fase aquosa, la configuració del reactor, el tipus de sistema d'aeració, entre d'altres. Per aquest motiu es troben una gran varietat d'estudis on l'objectiu és la determinació del coeficient de transferència de matèria com a paràmetre de caracterització. La determinació dels coeficients de transferència de matèria és clau en el disseny de bioreactors (Garcia-Ochoa i Gomez, 2009).

Donada la importància de l'aeració en els sistemes biològics s'han estudiat diversos tipus de reactors d'oxigenació, que es diferencien en el tipus de dispersió, el contingut en fase gas al reactor, l'àrea interfacial entre les fases i el consum energètic per tal de dispersar la fase gas. Aquests dispositius es poden dividir en tres grups en funció del subministrament de l'energia mecànica per a la mescla de les fases i la circulació dels fluids (Gourich *i col.*, 2007):

- Tancs agitats (RCTA) o columnes on la fase gas es mesclada amb la fase líquida subministrant l'energia mecànica a través d'agitadors (Joshi *i col.*, 1982).
- Reactors impulsats per la fase gas on la potència és subministrada per la fase gas. Aquest és el cas de les columnes de bombolleig, que són reactors pneumàticament agitats (Kantarci *i col.*, 2005). També dels *airlifts*, que són reactors amb un deflector concèntric que separa el reactor en dues parts connectades hidràulicament per la part superior i inferior, on es subministra gas només a una de les zones i d'aquesta manera s'aconsegueix la circulació del fluid (Roukas i Mantzouridou, 2001). Els reactors empacats, on l'energia subministrada per a la mescla és l'energia cinètica del gas (Deront *i col.*, 1998).
- Reactors impulsats per la fase líquida on l'energia mecànica és subministrada a través del líquid, seria el cas dels *jet loop reactors*, aquest tipus de reactors usen un jet venturi per tal de subministrar la fase gas i alhora mesclar les fases (Havelka *i col.*, 2000).

Els dispositius venturi constitueixen un tipus especial de contactors gas-líquid, ja que depenent del tipus de fluid primari que s'usi es poden classificar al segon o tercer grup. Aquests dispositius estan formats per un tram convergent, una zona d'aspiració, el coll o zona de mescla i un tram divergent. El fluid primari entra pel tram convergent creant una depressió al coll del venturi, que provoca l'aspiració del fluid secundari, els dos fluids es barregen íntimament al coll i a través del tram divergent, on es dona la recuperació de la pressió (Figura 12). Els jets venturi operen segons el mateix principi, però en aquest cas, a l'entrada del fluid primari s'instal·la un broquet, que provoca un jet o doll del fluid primari amb una elevada energia mecànica.

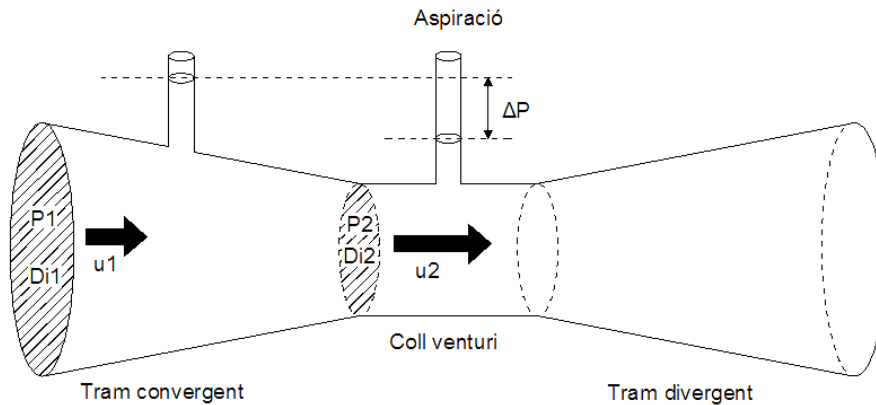


Figura 12: Ejector venturi. On D_{i1} i D_{i2} són els diàmetres dels punts 1 i 2, P_1 i P_2 són les pressions als punts 1 i 2, u_1 i u_2 són les velocitats lineals als punts 1 i 2, i h és la diferència de pressió entre els punts 1 i 2.

Aquests tipus d'equips han adquirit rellevància en el camp de l'absorció degut a les elevades àrees de transferència que provoquen, de l'ordre de 25000-70000 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ (Cramers *i col.*, 1992). Els dispositius venturi presenten com a avantatges que l'entrada del fluid secundari no requereix un equip extern per bombejar-lo, i per altra banda generen elevats coeficients volumètrics de transferència de matèria, degut a les elevades velocitats de cisallament que provoca el jet (Zahradnik *i col.*, 1997, Havelka *i col.*, 2000). El coeficient de transferència de matèria per aquest tipus d'equips és dos ordres de magnitud superior al obtingut amb els sistemes convencionals d'aeració (Zhu *i col.*, 1992).

Els dispositius venturi es poden agrupar en dos grups. En primer lloc els ejectors gas-líquid, que usen la fase gas com a fluid primari, generant infinitat de petites bombolles d'aigua a la fase gas. Aquest tipus d'equips són molt usats a l'indústria química per processos d'absorció i stripping (Brahim *i col.*, 1984). En segon lloc els ejectors líquid-gas, que usen la fase líquida com a fluid primari. A l'operar aquest tipus d'equips s'obté un corrent bifàsic de bombolles (Mandal *i col.*, 2005). Els ejectors venturi han demostrat ser útils en l'eliminació de contaminants en corrents gasosos en sistemes jet-venturi *scrubber* (Gamisans, 2001).

La majoria dels estudis referents als dispositius venturi es centren en l'efecte de la configuració de les diferents parts internes, per tal d'avaluar l'efecte que presenta sobre la transferència d'oxigen i la hidrodinàmica del sistema (Balamurugan *i col.*, 2008, Yadav i Patwardhan, 2008). Un altre tema àmpliament estudiat és la dissipació d'energia i el hold up (rati de cabals) en aquest tipus de sistemes, amb l'objectiu de poder predir el consum energètic (pèrdua de càrrega) en funció del hold up (Arunagiri *i col.*, 2008).

L'efecte de les característiques de les fases gas i líquida sobre la transferència d'oxigen també s'ha estudiat àmpliament, en columnes de bombolleig afegint tensioactius (Jeng *i col.*, 1986), en RCTAs afegint agents per variar la viscositat i la tensió superficial de la

2. Introducció general

fase líquida (Linek *i col.*, 2005a), i variant la densitat del gas aspirat en sistemes jet venturi (Cramers i Beenackers, 2001).

2.4. Modelització del procés de biofiltració

Un model d'un biofiltre comprèn les equacions descriptives dels fenòmens que ocorren a l'interior del bioreactor. La modelització hauria de permetre fer prediccions sobre el funcionament d'un biofiltre sense haver d'experimentar, i alhora, servir per desenvolupar estratègies de control i optimització dels paràmetres clau. L'interès en la modelització rau en el fet de que un model matemàtic acurat permet predir el comportament de l'equip davant diverses situacions, com per exemple un augment sobtat en la concentració d'entrada o la parada de la recirculació de la fase líquida. Addicionalment, pot permetre una millora en el disseny de nous equips. Com ja s'ha explicat en apartats anteriors, el procés de biofiltració depèn d'una gran varietat de fenòmens, i a priori, és complicat predir la resposta de l'equip davant d'un imprevist. Pel cas concret del tractament de H₂S, i en relació a la formació de sofre elemental durant el procés de biofiltració, el model matemàtic pot ésser l'eina per quantificar la quantitat d'aire que cal aportar al sistema per oxidar completament el sulfur d'hidrogen a sulfat.

Els models es poden classificar en dos grans grups segons si estan descrits en estat estacionari o en condicions dinàmiques. Els models estacionaris consideren que les variables (concentració d'entrada, cabal de recirculació,..) són constants al llarg del temps, mentre que els models dinàmics consideren que hi ha fluctuacions al llarg del temps, i poden descriure les transicions en les variables d'estat davant qualsevol canvi en les variables d'entrada del model.

El primer model relacionat amb la biofiltració en fase gas va ser publicat per Ottengraf i Vandenoever (1983). En aquest model es considera que la resistència interfacial és negligible, i que les fases gas i líquida estan en equilibri, amb un flux de gas de tipus pistó (sense dispersió axial). Per altra banda, es considera que el gruix del biofilm és molt petit en comparació al gruix del material i, per tant, tot i les rugositats del material de rebliment, es pot considerar el biofilm com una làmina. Aquesta suposició permet definir que la difusió sols té lloc en la direcció perpendicular a la capa de biofilm. La cinètica és descrita mitjançant les equacions de Michaelis-Menten, comparant simulacions amb tres tipus de cinètiques: considerant que la cinètica era de primer ordre, una cinètica d'ordre zero amb una velocitat màxima de reacció i una cinètica d'ordre zero amb limitació per difusió. Aquest model va ésser resolt analíticament. Els avenços en computació matemàtica han permès la modelització de sistemes d'equacions cada vegada més complexos i, per tant, presumiblement més propers als biofiltres reals. A dia d'avui encara s'usa àmpliament el model de Ottengraf i Vandenoever (1983) degut a la seva simplicitat. Alguns autors l'usen per tal de determinar la cinètica de degradació en biofiltres (Oyarzún *i col.*, 2003, Shareefdeen *i col.*, 2011).

Anys més tard Devlinny i Hodge (1995) van estudiar l'eliminació d'etanol en fase gas en tres biofiltres reblerts de compost, zeolita i carbó actiu. Per tal de desenvolupar el model

d'aquests equips, van considerar que el flux del gas era laminar, que la composició del material de rebliment (contingut en aigua, porositat, capes d'aigua i biofilm) i la distribució de la biomassa eren homogenis al llarg del biofiltre. Simulant l'absorció del contaminant com a reversible, amb una cinètica de degradació de primer ordre. A partir del model van observar que per augmentar l'eficàcia d'eliminació, cal usar un material de rebliment que proporcioni un ambient que potenciï el creixement de la biomassa, disminuir l'àrea que els microorganismes no poden colonitzar i usar un material absorbent.

Gairebé paral·lelament Shareefdeen i Baltzis (1994) modelitzaren un biofiltre per a l'eliminació de toluè. Fou el primer model en que es considerava el biofilm més enllà de la idea d'una capa plana, ja que van considerar que només una part del material de rebliment (30 %) era coberta de biofilm (*patches*). El seu model contempla la variació del biofilm amb el temps. Modelitzaren l'esgotament del toluè i l'oxigen al biofilm, partint d'un model anterior per a l'eliminació de metanol, amb el qual veieren que existia limitació per oxigen (Shareefdeen *i col.*, 1993). També modelaren l'adsorció directa del gas al sòlid mitjançant les isoterms de Freundlich. D'acord amb l'estudi de Hodge i Devinny (1995), observaren que durant la posta en funcionament el fenomen dominant era l'adsorció del contaminant i l'oxigen al material de rebliment, mentre que a l'estat estacionari dominava la biodegradació (Shareefdeen i Baltzis, 1994).

Altres fenòmens que han estat inclosos en diferents models són: la inhibició creuada que es pot donar quan s'elimina més d'un contaminant alhora; o la possibilitat de que hi hagi una part del biofilm humit i una altre de sec (Mpanias i Baltzis, 1998), juntament amb l'acumulació i arrossegament de la biomassa (Alonso *i col.*, 2001).

Quan es tracta de modelitzar un biofiltre convencional, es consideren la fase gas, la fase biofilm i la fase sòlida del material de rebliment, sense tenir en compte la fase líquida. Això ve donat pel fet que el reg és realitza de forma esporàdica i, per tant, no existeix un flux continu d'aigua. En aquest cas, si el règim del gas és laminar la transferència es pot descriure en funció de la difusivitat, i no cal usar els coeficients de transferència de matèria. A la literatura es troben varis exemples d'aquest tipus de models. Álvarez-Hornos *i col.* (2008) modelen la transferència del gas, la difusió i la biodegradació, en un biofiltre convencional amb torba com a material de rebliment per a tractar etilbenzè.

A l'hora de modelitzar un biofiltre percolador cal considerar la fase líquida, fet que augmenta la complexitat del model. Tanmateix, també existeix una fase aquosa als biofiltres convencionals, que pot tenir més o menys importància en el procés de modelat depenent de la quantitat i freqüència del reg. Amb els biofiltres percoladors succeeix un fenomen similar, ja que hi ha zones per on no passa el líquid, ja sia per que s'han creat camins preferents per l'aigua, o perquè el reg no arriba a tot el material. Per tant, s'ha de considerar que qualsevol biofiltre amb el que es treballi es situarà entre el biofiltre percolador ideal (amb líquid que percola per tot el material), i el biofiltre convencional ideal (on la capa de líquid sobre el material és negligible) (Devinny i Ramesh, 2005).

2. Introducció general

Al modelitzar un biofiltre percolador, és comú utilitzar els coeficients de transferència de matèria, que generalment, es calculen mitjançant equacions empíriques, degut a l'existència de la interfase gas-líquid. Per exemple Kim i Deshusses (2003) modelitzaren un BFP pel tractament de sulfur d'hidrogen, considerant que no existia limitació per oxigen i dividiren el biofilm entre biofilm humit i biofilm sec. Van definir tres coeficients de transferència de matèria: k_{G1} , k_{G2} i k_L , corresponents als coeficients de transferència gas-líquid, gas-biofilm i líquid-biofilm, respectivament. Donat que a la zona del biofilm que és seca, la transferència de matèria es dona directament del gas al biofilm (k_{G2}). Per calcular la fracció de biofilm humit/sec i els coeficients de transferència de matèria (k_G i k_L) van utilitzar les equacions d'Onda (Onda *i col.*, 1968). En aquest sentit Li *i col.* (2003), van modelitzar un biofiltre convencional per a eliminar olors procedents de la indústria paperera (H_2S , Me_2S , $MeSH$ i Me_2S_2), mitjançant dos biofiltres reblerts amb escorça de pi (85 %) i compost (15 %). Van calcular el coeficient global de transferència de matèria del gas mitjançant equacions empíriques a partir dels valors de la difusivitat, el nombre de Reynolds i el nombre de Schmidt.

Existeixen alguns treballs on és considera addicionalment la dispersió axial, com per exemple al treball de Silva *i col.* (2012). Tanmateix, alguns estudis demostren que la dispersió axial als temps de residència que es sol treballar en biofiltració, és pràcticament negligible, només cal considerar-los si s'opera amb velocitats de la fase gas molt superiors, amb temps de residència del gas de l'ordre de pocs segons (Hodge i Devanny, 1997).

Per altra banda, una descripció més completa correspon a Dorado et al. (2012b, 2012c). En aquests treballs, els autors estudien l'acumulació de biomassa en un biofiltre convencional per a l'eliminació de toluè i posteriorment en modelitzen la seva evolució. En aquest treball usen els coeficients de matèria calculats experimentalment en estudis previs (Dorado *i col.*, 2009).

En relació als efectes del creixement de la biomassa en biofiltres percoladors Alonso *i col.* (1997) suposen un contingut variable de biofilm al llarg del reactor, considerant que tota la biomassa és viable, incorporant l'increment en la dificultat de la transferència al augmentar el contingut en biomassa. Els mateixos autors suposen que només existeix limitació en la difusió del contaminant a través del biofilm, sense limitació d'oxigen. Posteriorment, Okkerse *i col.* (1999) van simular un biofiltre percolador, considerant la inactivació de la biomassa degut a l'excesiva acidificació del biofilm, i relacionant el creixement de la biomassa amb la pèrdua de càrrega a través del llit. Van determinar els coeficients de transferència de matèria experimentalment en el mateix reactor que usen per a la simulació.

3. ESTUDI I SEGUIMENT D'UN BIOFILTRE PERCOLADOR INDUSTRIAL PER A LA DESULFURACIÓ DEL BIOGÀS

3.1. Introducció

En l'àmbit industrial hi ha pocs exemples documentats de biofiltres percoladors aplicats a l'eliminació del sulfur d'hidrogen present al biogàs. La majoria d'equips implementats a escala industrial s'usen pel tractament d'olors, amb un baix contingut en sulfur d'hidrogen. És el cas del treball de Gabriel i Deshusses (2003), que van convertir un scrubber químic en un biofiltre percolador per a eliminar entre 5-25 ppm_v de H₂S (i altres compostos sulfurosos) amb un temps de residència de 1.6-2.3 s. Martin *i col.* (2002) van treballar amb dos biofiltres percoladors per a l'eliminació de les olors procedents del desbast i l'espessidor d'una EDAR, eliminant unes 250 ppm_v de H₂S.

A escala industrial, els bioentadors són els equips més usats per a l'eliminació de H₂S a moderades-altes càrregues. En aquesta línia, Nishimura i Yoda (1997) van estudiar l'eliminació a escala industrial del sulfur d'hidrogen present al biogàs en un rang de concentracions de 300-2000 ppm_v obtenint una eficàcia d'eliminació del 90 %. El sistema consisteix en l'absorció del sulfur d'hidrogen en medi bàsic, i la posterior oxidació del sulfur d'hidrogen a sofre elemental en un RCTA. En la mateixa línia, però operant a pressions superiors, Janssen (2001) operaren un bioentador per a l'eliminació del sulfur d'hidrogen present al gas natural, en un rang de concentració de 70 a 300 ppm_v, obtenint un gas de sortida amb 1 ppm_v de H₂S. Es tracta d'un procés patentat (Thiopaq®) que permet tractar el gas natural a altes pressions (5-53 bar), i valoritzar el sofre elemental per al seu ús agrícola.

Tot i que, en general, els biofiltres convencionals s'usen per eliminar baixes càrregues de sulfur d'hidrogen, existeix un procés patentat anomenat BIO-Sulfex® consistent en l'eliminació d'altres càrregues de sulfur d'hidrogen mitjançant aquesta tecnologia. El procés ha estat aplicat en el tractament de fins a 350 m³ h⁻¹ de biogàs amb un contingut en sulfur d'hidrogen de 5000 ppm_v. S'addiciona una fase líquida de neteja a fi d'evitar l'obturació del llit o una excessiva acidificació del medi, provocada per l'acumulació de sofre o sulfat al biofilm, respectivament. Alhora, aquesta fase líquida proporciona als microorganismes els nutrients i la humitat necessàries per al seu creixement (Schieder *i col.*, 2003).

Per a l'eliminació d'altres càrregues de sulfur d'hidrogen mitjançant biofiltres percoladors existeixen algunes patents. Una d'elles anomenada DMT BioSulfurex®, consta d'un compressor d'aire per subministrar l'oxigen necessari per al procés de degradació biològica. En aquest procés el cabal d'aire que entra a l'equip és controlat mitjançant mesures de la concentració d'oxigen dissolt i el cabal de biogàs tractat. Addicionalment el procés consta d'un sistema de calefacció de la fase líquida recirculada per tal d'assegurar una temperatura òptima pels microorganismes. Els autors afirmen que aquest sistema permet obtenir eficàcies d'eliminació superiors al 98 % eliminant de 1000 a 3000 ppm_v de H₂S (DMT Environmental Technology, 2013). Un sistema molt similar a l'anterior és la patent BIDOX®. Aquest biofiltre permet l'eliminació de 10000 ppm_v de sulfur d'hidrogen obtenint una sortida de 50 ppm_v, amb un cabal de biogàs en el rang de 50-

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

3000 m³ h⁻¹. No s'especifica com s'afegeix l'aire al procés biològic, però asseguren que el producte majoritari de la degradació és el sulfat, degut al baix pH d'operació (Colsen International b.v.. (2013). En la mateixa línia l'empresa Bioway America Inc. ofereix varis biofiltres percoladors per a l'eliminació de fins a 800 ppm_v de H₂S, anomenats: ZeroChemTM i PurspringTM. Aquests sistemes usen aigua per a la regulació del pH i l'aire és subministrat directament a la fase gas (Van Durme *i col.*, 2002).

Degut a la poca informació que es té del funcionament dels biofiltres percoladors a nivell industrial, resulta altament interessant poder monitoritzar una instal·lació d'aquestes característiques. Això permetrà determinar quines problemàtiques pot presentar la biofiltració quan s'eliminen altes càrregues de sulfur d'hidrogen present al biogàs, a les condicions que es donen a l'operar un equip industrial: càrrega variable, parades sobtades degut a fallades tècniques i períodes llargs d'operació, entre d'altres.

3.2. Paràmetres que defineixen l'eficàcia de la biofiltració

Per tal de descriure el comportament d'un bioreactor s'usen una sèrie de paràmetres que permeten la comparació d'equips que treballen en condicions diferents. El temps de residència del llit buit (EBRT de *Empty Bed Residence Time*) es defineix com el temps que tarda el gas en travessar el reactor buit, és a dir; sense considerar el volum que ocupa el rebliment, s'expressa amb l'equació 19:

$$\tau = \frac{V_R}{F_G} \quad 19$$

On τ és el temps de residència del gas (s), V_R és el volum total del reactor (m³) i F_G és el cabal de gas (m³ s⁻¹). L'EBRT és un factor clau per al funcionament dels bioreactors, ja que ens dona una idea del temps durant el qual el contaminant està en contacte amb la fase líquida i/o biopel·lícula. El temps de residència del gas ha de ser suficient per permetre la transferència de matèria de la fase gas a la fase líquida.

La càrrega de contaminat (IL de *Inlet Load*) correspon al cabal màssic de contaminant que entra al reactor per unitat de volum d'aquest (equació 20).

$$IL = \frac{C_{G,in,H_2S} \cdot F_G}{V_{bed}} \quad 20$$

On C_{G,in,H_2S} és la concentració d'entrada del contaminant (g m⁻³) i V_{bed} és el volum del material de rebliment (m³). La càrrega de contaminat s'expressa en (g m⁻³ s⁻¹).

L'eficiència d'eliminació (% RE de *Removal Efficiency*) correspon a la concentració de contaminant eliminat pel biofiltre, expressat com a percentatge (equació 21). L'eficiència d'eliminació es aplicable a un bioreactor específic, no es pot usar per comparar diferents equips, ja que no considera ni el cabal de gas a tractar ni el volum del reactor.

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

$$\% \text{ RE} = \frac{C_{G,\text{in},\text{H}_2\text{S}} - C_{G,\text{out},\text{H}_2\text{S}}}{C_{G,\text{in},\text{H}_2\text{S}}} \cdot 100 \quad 21$$

On $C_{G,\text{in},\text{H}_2\text{S}}$ i $C_{G,\text{out},\text{H}_2\text{S}}$ són, respectivament, la concentració d'entrada i de sortida del contaminant (g m^{-3}).

La capacitat d'eliminació (EC de Elimination Capacity) es defineix com la massa de contaminant degradat per unitat de volum del reactor i per unitat de temps (equació 22).

$$\text{EC} = \frac{C_{G,\text{in},\text{H}_2\text{S}} - C_{G,\text{out},\text{H}_2\text{S}}}{V_{\text{bed}}} \cdot F_G \quad 22$$

La capacitat d'eliminació s'expressa amb unitats de ($\text{g m}^{-3} \text{ s}^{-1}$).

La velocitat de percolació del líquid (TLV de Trickling líquid velocity) es defineix com la velocitat de pas de líquid a través del reactor, considerant el volum del material (m s^{-1}) (equació 23):

$$\text{TLV} = \frac{F_L}{A_{\text{bed}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{mat}})} \quad 23$$

On A_{bed} és la secció del llit (m^2), i ε_{mat} és la porositat del material de rebliment (adimensional). Aquest paràmetre és de vital importància per el correcte funcionament dels biofiltres, ja que si la velocitat de pas de la fase líquida és superior a 10 m h^{-1} d'acord amb Kim i Deshusses (2008), o 20 m h^{-1} segons Kennes i Veiga (2001), es pot donar un arrossegament excessiu de la biomassa adherida al material de rebliment, amb la conseqüent inactivació del sistema.

La porositat del material es defineix com la fracció de l'interior del reactor que es buida, d'acord amb l'equació 24:

$$\varepsilon_{\text{mat}} = \frac{V_0}{V_T} \quad 24$$

On V_0 és el volum del material de rebliment que està buit i V_T és el volum total de material (m^3). La porositat es defineix com la fracció entre l'espai buit a l'interior del biofiltre, que pot ocupar el gas, i el volum total del reactor, aquest paràmetre és útil ja que permet calcular la velocitat real de pas del gas.

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

La porositat queda definida per l'equació 25:

$$\varepsilon = \frac{V_G}{V_{bed}} \quad 25$$

On V_G és el volum que ocupa la fase gas (l'espai buit del reactor) i V_{bed} és el volum de llit (m^3).

Una altra informació valuosa al treballar amb un BFP per al tractament del sulfur d'hidrogen és el percentatge de conversió a sulfat. Aquest ha estat calculat mitjançant un balanç de matèria d'espècies de sofre a l'equip. S'ha suposat que les úniques espècies sulfuroses presents a l'interior del BFP són sulfur d'hidrogen, sulfat i sofre elemental. Aquest supòsit es comprovarà amb anàlisi periòdics de la fase líquida. D'acord amb el publicat en altres treballs s'observa que en el procés de degradació biològica del sulfur d'hidrogen els productes dominants són sulfat i sofre elemental (Shareefdeen *i col.*, 2003). El balanç de matèria es realitza mitjançant les equacions 26, 27 i 28:

$$S - H_2S_{\text{Eliminat de la fase gas}} = S - SO_4^{2-}{}_{\text{Generat}} + S - S^0_{\text{Generat}} \quad 26$$

$$S - H_2S_{\text{Eliminat de la fase gas}} = S - H_2S_{\text{Biogàs d'entrada}} - S - H_2S_{\text{Biogàs de sortida}} \quad 27$$

$$S - SO_4^{2-}{}_{\text{Generat}} = S - SO_4^{2-}{}_{\text{A la purga}} - S - SO_4^{2-}{}_{\text{A l'aigua d'entrada}} \quad 28$$

Per la comparació de la conversió a sulfat de diferents operacions s'usa el percentatge de conversió a sulfat (equació 29):

$$\% \text{ conversió sulfats} = \frac{S - SO_4^{2-}{}_{\text{Format a la fase líquida}}}{S - H_2S_{\text{Eliminat de la fase gas}}} \cdot 100 \quad 29$$

3.3. Antecedents

El treball presentat en aquest capítol s'ha realitzat majoritàriament en un biofiltre percolador a escala industrial situat a la EDAR de Manresa i St. Joan de Vilatorrada (EDARM), dissenyat per investigadors de la Escolta Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa (EPSEM) i de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) (Tomàs *i col.*, 2007), conjuntament amb l'empresa Casals Cardona Ind. S.A. qui se n'encarregà també de la construcció. A la Figura 13 es mostra (en groc) la situació del BFP a la EDAR.

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

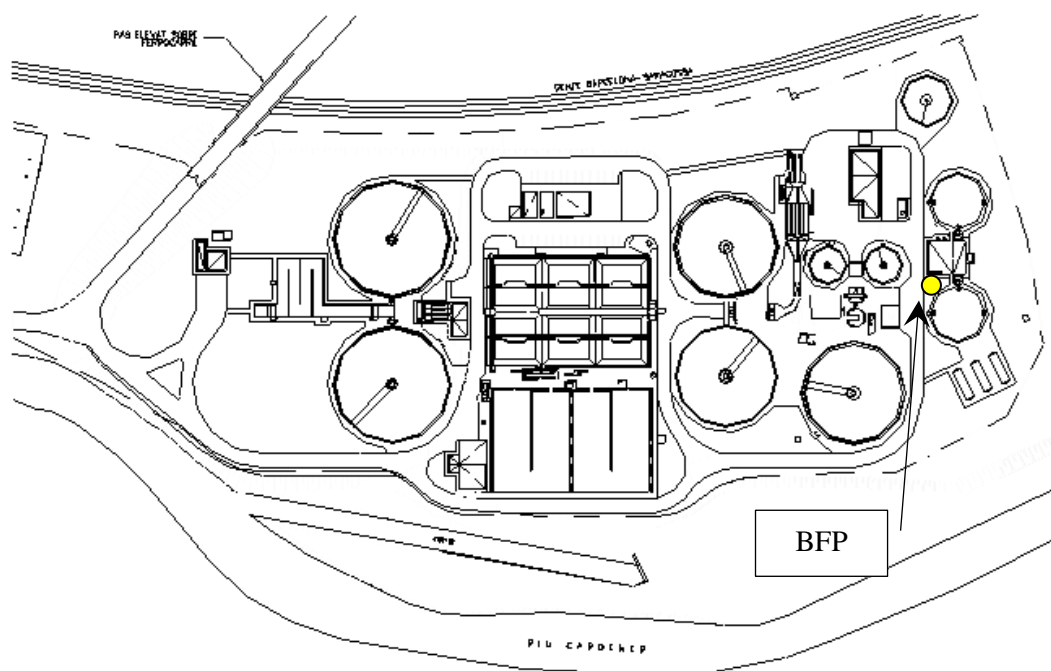


Figura 13: Localització del BFP a la EDAR de Manresa i St. Joan de Vilatorrada.
Font: Aigües de Manresa

En el treball publicat per Tomàs *i col.* (2009) es troben els resultats de l'operació de 4 mesos i mig d'aquest equip. La capacitat màxima d'eliminació en aquest període va ser de $170 \text{ g H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ després de 65 dies d'operació, amb una eficàcia d'eliminació mitjana superior al 99 %. Els autors van observar que el cabal d'aire subministrat era inversament proporcional al cabal d'entrada de biogàs, ja que l'aire era subministrat amb un compressor d'aire directament a la fase líquida del BFP, i la pressió a l'interior del BFP depenia de la pressió a la línia de gas. Les variacions de pressió enregistrades eren en el rang de 0.20-0.52 bar, que es traduïen en una entrada variable d'aire en el rang de 20 a $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Per aquest motiu es va decidir instal·lar una vàlvula reguladora de pressió a l'entrada del BFP. Per tal facilitar el control de l'equip aquest va ser integrat al sistema SCADA (*Supervisory Control i Data Acquisition*) de la EDARM. Per tal de poder emmagatzemar més quantitat de biogàs es va canviar la pressió de treball dels gasòmetres anteriors al BFP, passant de poder operar a 0.5 bar a 2.0 bar.

El biogàs és generat en dos digestors anaerobis, de 2550 m^3 de volum cadascun amb un cabal d'entrada de fangs de $90 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$. A la sortida és comprimit fins a una pressió de 0.5 a 2 bar, depenent del gas que hi hagi emmagatzemat als gasòmetres 2 i 3 (Figura 14). El biogàs entra al biofiltre després de passar per la vàlvula reguladora (també anomenada rampa) de pressió (kromschroeder, Dival 600 DN 50 PN16). Aquesta rampa ofereix una pressió de sortida de 0.5 bar. El biogàs tractat s'emmagatzema al gasòmetre 1, i depenent dels requeriments energètics de la planta, és cremat a la caldera o al motor de cogeneració. En condicions climàtiques dràstiques, quan la producció de biogàs és inferior a uns $1000 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$, el motor de cogeneració no pot subministrar prou energia calorífica per al procés de digestió anaeròbia, i per tant, en aquesta situació és necessari

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

cremar el biogàs a la caldera, que proporciona més energia calorífica cremant la mateixa quantitat de biogàs que el motor de cogeneració. Aquest fenomen es dona habitualment a l'hivern, quan degut a la reducció en la temperatura externa la producció de biogàs disminueix de forma natural. La torxa és un element de seguretat que permet no superar les pressions màximes de disseny dels gasòmetres.

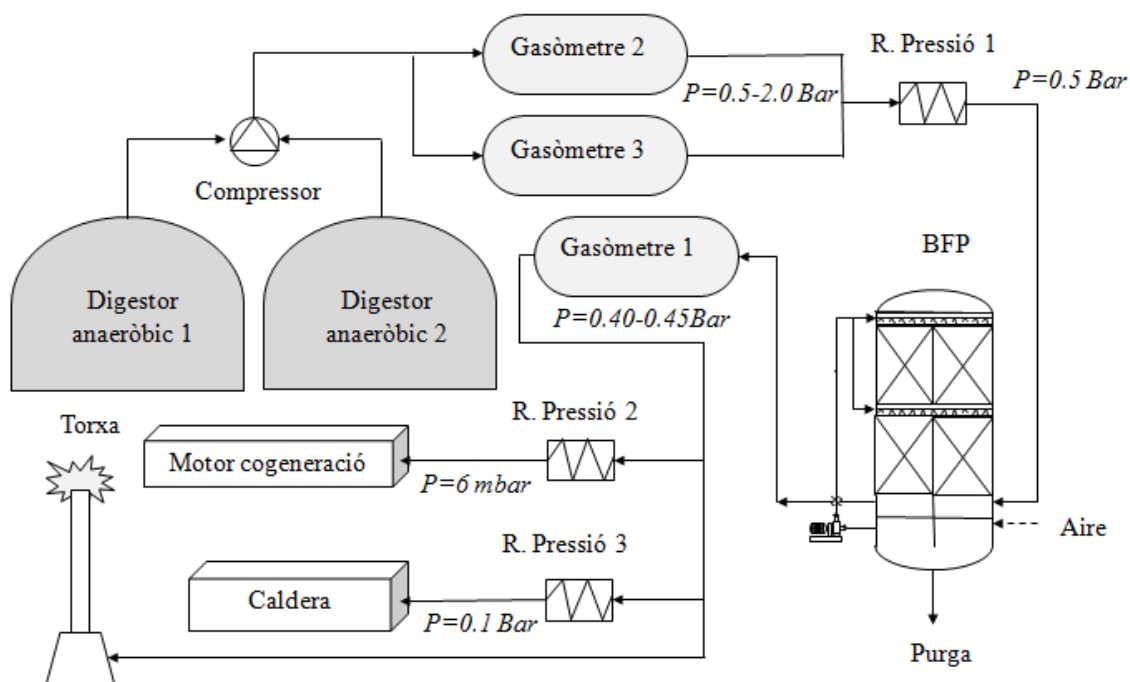


Figura 14: Localització del BFP a la línia de gas de la EDAR de Manresa

Per tal de regular el pH a la fase líquida del BFP s'usa l'aigua efluent de la EDAR després de passar per un filtre de sorra (aquesta aigua s'anomenarà d'ara en endavant aigua industrial). L'addició d'aigua industrial permet per una banda, proporcionar els nutrients necessaris per al bon funcionament del procés biològic, i per l'altre, renovar la fase líquida per evitar l'acumulació de subproductes. Aquest sistema de regulació del pH permet l'estalvi de reactius, en instal·lacions on el consum d'aigua no suposa cap cost addicional.

3.4. Materials i mètodes

3.4.1. Descripció del biofiltre a escala industrial

Els principals paràmetres de disseny i operació de la planta es resumeixen a la Taula 4. Aquest equip va ser dissenyat per tractar una concentració d'entrada de H_2S de 2000-2500 ppm_v, amb un temps de residència del gas de 180 segons, suposant un cabal de biogàs de $80 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. L'eficàcia en la transferència de l'oxigen es va suposar del 10 %. Tanmateix, determinacions experimentals posteriors revelaren que aquest valor era sobredimensionat.

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

Taula 4. Paràmetres principals del biofiltre percolador

Paràmetre	Valor	Unitats
Cabal de biogàs	83.3	m ³ h ⁻¹
Temps de residència del gas (EBRT)	180	s
Concentració de sulfur d'hidrogen	2500	ppm _v
Volum de llit	5.1	m ³
Alçada de llit	4.5	m
Diàmetre del reactor	1.3	m
Velocitat màxima de pas de líquid	5	m h ⁻¹
Cabal de recirculació de líquid	11	m ³ h ⁻¹
Volum del decantador	3	m ³
Eficàcia d'aprofitament d'oxigen	10	%
Cabal d'aire	20	m ³ h ⁻¹

Aquest biofiltre presenta la peculiaritat de treballar amb un doble pas del gas (Figura 15). El reactor està dividit en dues parts per un deflector, de forma que l'interior és separat en dues meitats simètriques: Per una de les dues meitats hi circula el gas a contracorrent amb la fase líquida (mòduls 1 i 2) i per l'altre a concorrent (mòduls 3 i 4). A cada meitat hi ha dos mòduls amb les seves corresponents dutxes, per tant, hi ha 4 nivells de dutxes i 4 mòduls d'eliminació. Aquest disseny permet una velocitat de pas del gas que afavoreix la degradació del sulfur d'hidrogen (EBRT de 180 s), permetent la transferència del contaminant i l'oxigen fins al biofilm, disminuint l'altura de l'equip, fet que addicionalment facilita les operacions de manteniment de l'equip.

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

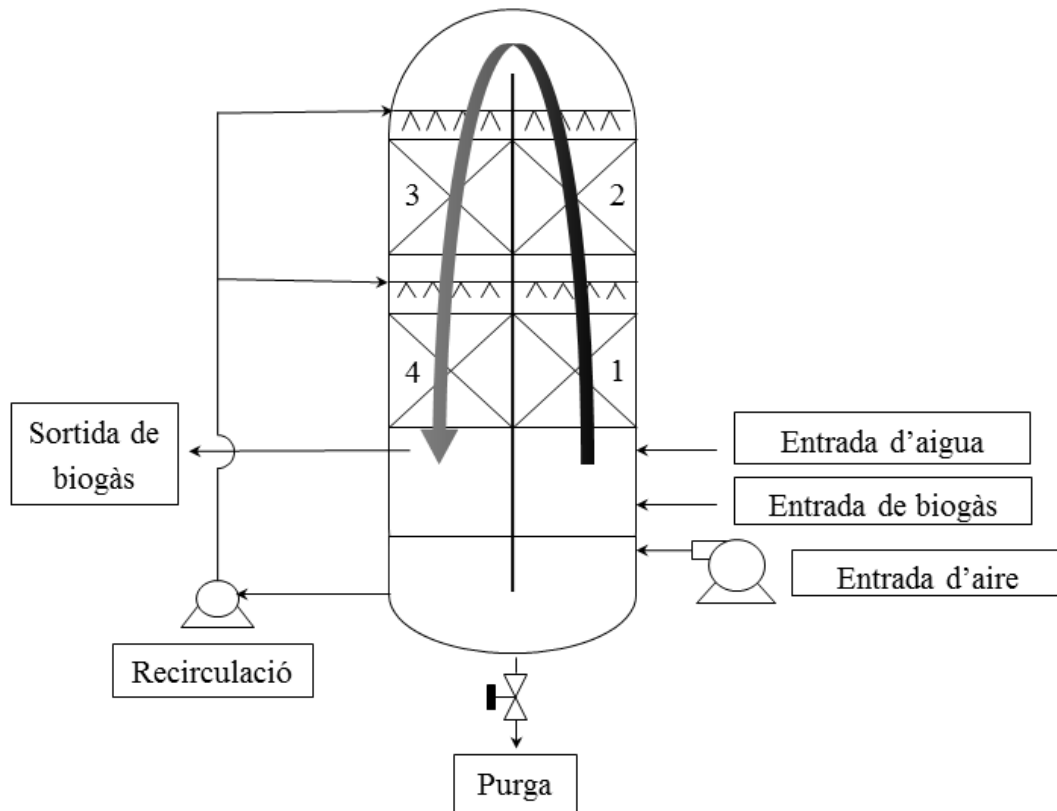


Figura 15: Biofiltre percolador de doble pas amb dos nivells de dutxes.

A la Figura 16 es mostra un plànol complet de l'equip amb tots els elements que conformen el biofiltre percolador. L'equip consta de tres entrades: una d'aigua per a la regulació del pH, la del biogàs a tractar i l'entrada d'aire mitjançant el compressor. El biogàs tractat surt després de passar pel mòdul 4 i la purga està situada a la part inferior del decantador. A la Figura 17 es mostra una fotografia de l'equip.

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

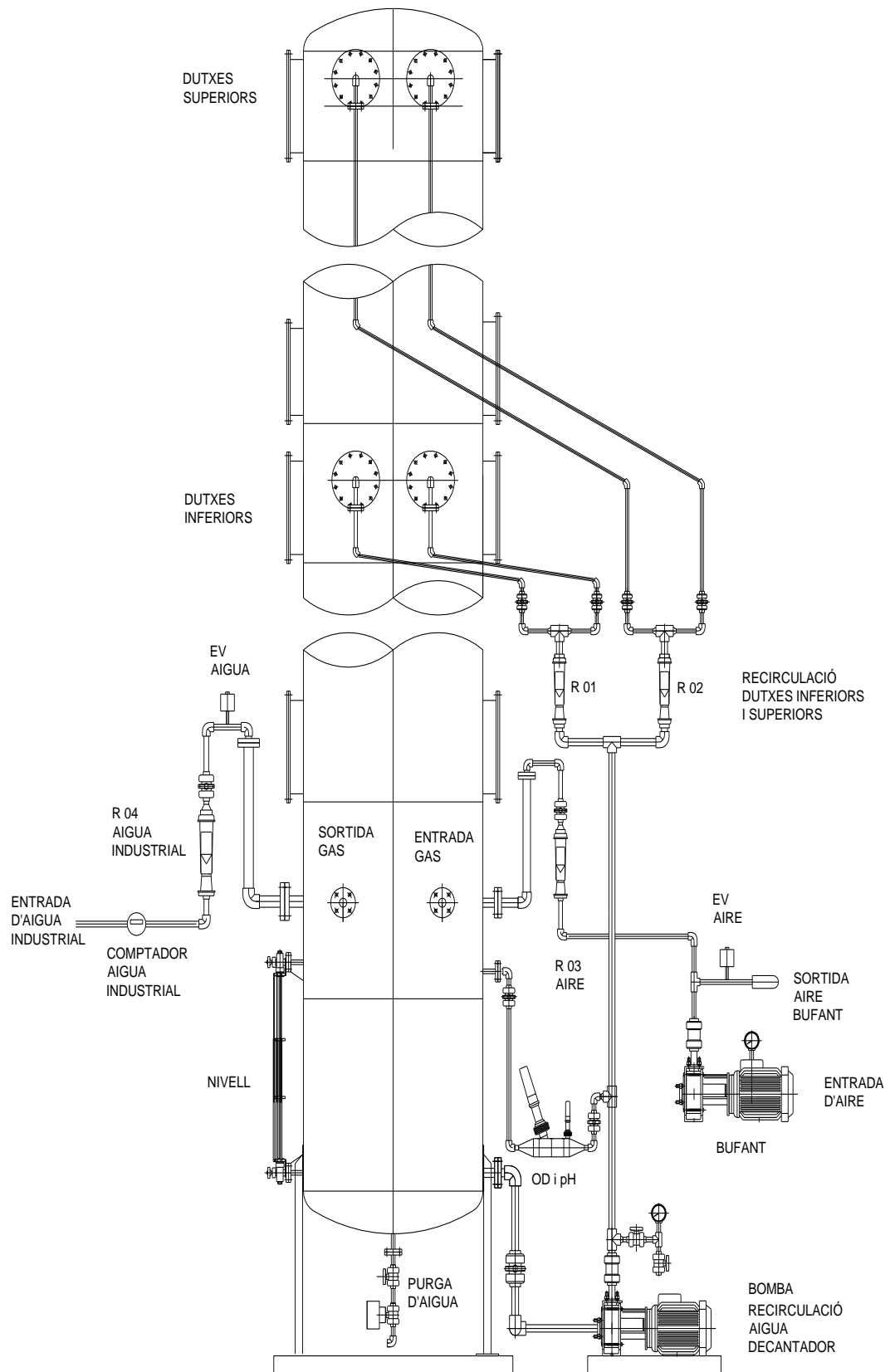


Figura 16: Diagrama d'enginyeria del biofiltre percolador. On EV: Electrovàlvula, OD: Oxigen dissolt i R: Rotàmetre. Font: Adaptat de Casals Cardona Ind. S.A.

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs



Figura 17: Fotografia del BFP, abril 2011.

3.4.2. Variables monitoritzades

A continuació, a la Taula 5, es mostren les variables adquirides en funció de si la mesura s'efectua on-line o off-line i de forma continua o discontinua.

Taula 5: Classificació de les mesures efectuades al BFP

Mesura	Off-line	On-line
Discontinua	Concentració de sulfat (mg l^{-1}) i sofre a la purga (mg l^{-1})	Concentració de H_2S (ppm_v)
	Entrada	Entrada
	Sortida	Sortida
Continua	Mesura de la pèrdua de càrrega (m. c.a.)	
		Pressió del BFP (bar)
		OD a la recirculació (mg l^{-1})
		pH a la recirculació (adimensional)
		Cabal d'aire i biogàs ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)
		Consum d'aigua industrial (m^3)
		% volum de metà (%)
		% obertura de la vàlvula de sortida d'aire (%)
	Nivell de líquid al decantador (cm)	

La mesura del cabal de gas es realitza amb un cabalímetre màssic (Endress-Hauser, IP67/NEMA/Type 4X), situat a l'entrada del biofiltre, just després de la vàlvula reguladora de pressió. La línia d'aigua industrial disposa d'un comptador d'aigua (Sensus, Multijet meter, concèntric Class C, 410M). El comptador d'aigua porta incorporat un sensor (Sensus, Mòdul M-Bus, HRI DataUnit B1/08, D=10) per enviar la senyal a l'SCADA. Aquesta línia consta d'un rotàmetre (R 04) (Figura 16). L'aigua d'entrada és introduïda al decantador on es mescla amb l'aigua que ha percolat del biofiltre. Per altra banda, i a fi de poder recircular l'aigua del decantador, es disposa d'una bomba que impulsa contínuament l'aigua del decantador cap a les dutxes (Morellimotori, MA 132 SA 2). La mesura del pH i l'oxigen dissolt es realitza en un by-pass a la sortida de la bomba de recirculació.

Per a aportar l'aire necessari per al procés de degradació biològica del sulfur d'hidrogen, s'ha utilitzat un compressor d'aire (JSA ferran, Model 40-S) que ofereix un rang de treball de $10\text{-}24 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ a la pressió de treball del reactor. El cabal d'aire que entra és mesurat amb un rotàmetre d'àrea variable (Georg Fischer, SK 720, $50\text{-}500 \text{ l h}^{-1}$), que porta incorporat un transductor que permet transmetre i adquirir la mesura a l'SCADA. L'aire s'introdueix directament a la fase líquida, mitjançant un tub perforat.

A la canonada de sortida del biogàs hi ha instal·lat un separador de gotes, que actua per gravetat. A la Taula 6 es descriuen les característiques dels sensors utilitzats per realitzar les mesures on-line que s'adquireixen de forma continuada.

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

Taula 6: Mesures en continu i on-line al BFP de la EDARM

Mesura	Tipus de sensor	Equip	Rang
Pressió a l'interior del BFP	Sensor diferencial	Desin, TPR-18	-1.0-1.0 bar
Oxigen dissolt	Sensor de luminescència	Hach Lange, LDO	0 a 20 mg O ₂ l ⁻¹
pH	Sonda pH	Crison, 5330	0-14
Cabal d'aire	Rotàmetre	Geroge Fischer, SK11	4.2-32 m ³ h ⁻¹ a 20 °C i 1 bar
Cabal de biogàs	Cabalímetre màssic	Endress Hauser, Proline t-mass 65	0-160 Nm ³ h ⁻¹
Consum d'aigua	Comptador d'aigua amb sensor electromagnètic	Sensus, Multijet meter, concèntric Class C, 410M Sensus, Mòdul M-Bus, HRI DataUnit B1/08, D=10	-
% de metà	Sensor d'infraroig	Prevensigas Edinburgh Sensors LTD, X149 ISS D	0-100 % v/v
% obertura de sortida d'aire	Vàlvula amb actuator elèctric	J + J, J2-H2O	0-100 %
Nivell de líquid al decantador	Nivell visual amb sensor magnètic	Casals Cardona Ind. S.A.	Mínim-Màxim

La mesura de la concentració de sulfur d'hidrogen a la fase gas es realitza mitjançant un sensor electroquímic (Sixth Sense, Micro Sensor H₂S). El rang de mesura de l'equip és de 0 a 200 ppm_v de H₂S, amb una concentració màxima admissible de 500 ppm_v. Donades les concentracions d'entrada al BFP (d'un ordre superior al rang de mesura de l'equip), cal efectuar una dilució amb aire per tal de quantificar la concentració de sulfur d'hidrogen. Aquesta mesura està integrada a l'SCADA, tot i que no s'adquireix contínuament, ja que el corrent d'aire que s'usa per fer la dilució presenta una elevada variabilitat.

Per tal de fer el seguiment de la hipotètica acumulació de sòlids (biomassa i sofre elemental) en el llit, s'efectuen mesures de la pèrdua de càrrega a l'interior del biofiltre. Aquesta mesura es realitza amb un sensor de pressió diferencial (Testo, testo 506) amb un rang de mesura de 0-500 ± 2.5 Pa. La mesura de la pèrdua de càrrega al mòdul 1 es realitza entre els punts de mostreig M1 i M2, la del mòdul 2 entre els punts de mostreig M2 i M3, la del mòdul 3 entre els punts de mostreig M3 i M4, i finalment, la pèrdua de càrrega al mòdul 4 es mesura entre la pressa de mostra M4 i la sortida de l'equip (Figura 18).

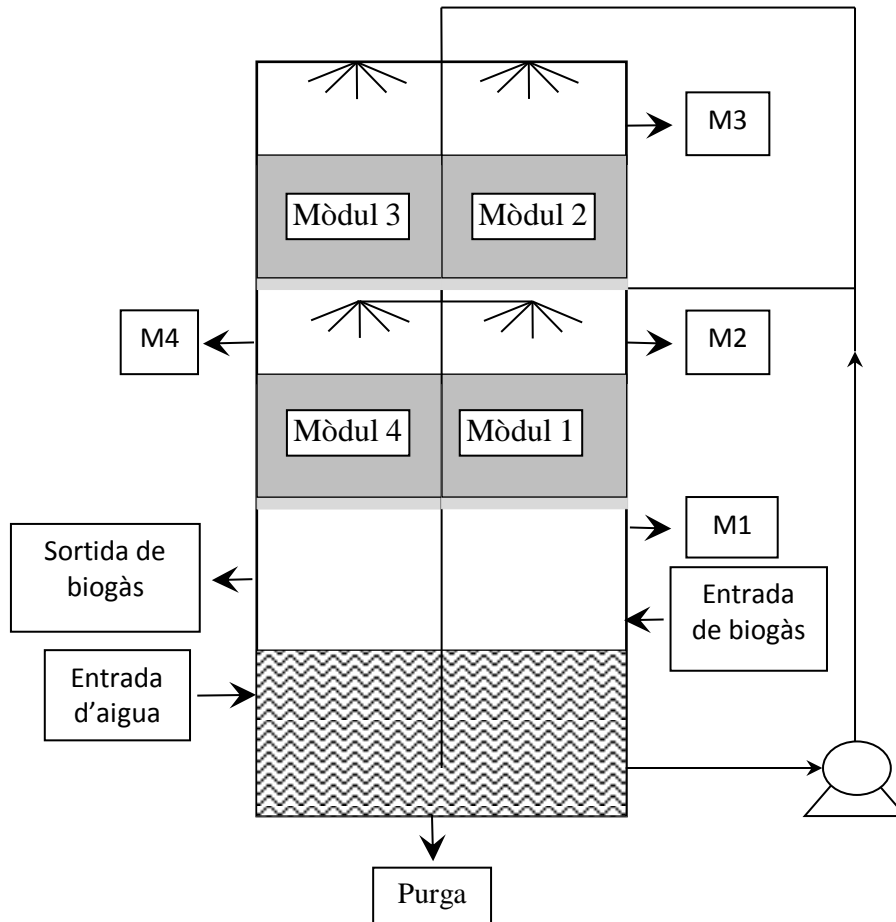


Figura 18: Punts de mesura de la pressió diferencial M1, M2, M3 i M4 al BFP de la EDARM

3.4.3. Anàlisi off-line de les espècies generades

La freqüència de mostreig de la fase aquosa i dels sòlids acumulats dependrà dels diferents períodes estudiats i la variabilitat de cada un d'ells. En el període de posta en funcionament es mostra diàriament la fase líquida, a partir d'aquest punt cada dos dies.

a) Determinació de sulfat a la fase aquosa

La concentració de sulfat a la fase aquosa es mesura mitjançant cromatografia iònica (Dionex Corporation, Model IonPac AS9-HC). S'extreu mostra del cabal de purga i es prepara una dilució 1:50 de la mostra, cal filtrar les mostres per tal d'eliminar el sofre elemental que podria provocar l'obturació de la columna (Milipore, Millex® Syringe Filter Units, Sterile, 25 mm, Hydrophobic PTFE). S'usa carbonat sòdic com a eluent, 9 mM Na₂CO₃ (Fisher Scientific, Sodium Carbonate Anhydrous ACS, EMD Chemicals). Es determina la concentració de sulfat a l'aigua d'entrada i a la purga del BFP.

b) Determinació de sofre

El sofre acumulat al material de rebliment s'ha analitzat amb dues metodologies, la primera mitjançant l'anàlisi elemental, i la segona amb un mètode colorimètric desenvolupat per aquest tipus de mostres. L'anàlisi elemental ha estat realitzat pels serveis científicotècnics de la UAB, amb un assecat previ de la mostra a 105 °C durant 24 hores.

El mètode colorimètric usat es basa en el mètode de Sörbo (1957), que va ser desenvolupat per determinar el contingut en sofre de mostres d'hidrocarburs. Per tal d'aplicar el mètode colorimètric a la mostra sòlida s'han dissolt 50 mg de la mostra prèviament assecada (105 °C durant 24 hores) en 100 ml de acetona, i s'ha seguit el procediment descrit a continuació. També s'ha analitzat el contingut en sofre a la purga de l'equip.

S'ha desenvolupat una metodologia per tal de determinar sofre elemental en mostres aquoses basada en el mètode de (Sorbo, 1957). La determinació es basa en la reacció del sofre elemental amb el cianat (equació 30), i posterior reacció del cianat amb el ferro (III) que genera un complex soluble en aigua de coloració vermella (equació 31), que pot ésser quantificat mitjançant colorimetria.



Cal preparar els reactius A i B:

- Reactiu A: 0.1 M de KCN (Panreac PRS)
- Reactiu B: 10 g de Fe (NO₃)₃·9 H₂O (Panreac, 99.9 %) i 20 ml de HNO₃ (Panreac, 65 %) completat fins a 100 ml d'aigua.

El procediment consisteix en la centrifugació de 6 ml de mostra (prèviament agitada) a 4000 rpm durant 13 minuts. La centrifugació es realitza amb una rampa d'acceleració de 20 rpm s⁻¹, durant 10 min i amb una desacceleració de 30 rpm s⁻¹, amb un temps total de centrifugació de 13 min. A continuació s'elimina el sobrenedat per decantació (cal realitzar aquesta operació immediatament després de centrifugar, sinó el pellet és pot re suspendre). S'asseca el pellet a 60 °C durant 12 hores. Llavors s'afegeixen 7 ml d'acetona (Acetona Panreac HPLC) i es tapen els tubs per evitar l'evaporació. S'agita el pellet amb l'acetona al vòrtex durant 2 minuts a 2700 rpm, aquesta operació es repeteix cada 12 hores durant 48 hores, guardant les mostres a la nevera. Es centrifuga de nou la mostra a 4000 rpm durant 5 min. Es transfereixen 6 ml de la mostra en un altre tub i s'afegeixen 0.6 ml de reactiu A, s'agita 10 segons al vòrtex. Es deixa reposar 10 minuts i s'afegeixen 0.6 ml del reactiu B, s'agita 10 segons al vòrtex. Finalment es determina l'absorbància amb l'espectrofotòmetre a una longitud d'ona de 460 nm.

c) Determinació de guix al material de rebliment

Un estudi recent ha demostrat que operant un BFP a pH àcid, amb una concentració elevada de sulfat ($1000-4000 \text{ mg l}^{-1}$) i amb la presència de cations calci a l'aigua, és probable que es formi guix (CaSO_4) (Loughery, 2012). El guix, al igual que el sofre, podria acumular-se al material de rebliment impeding el pas del biogàs. Per tant és necessari determinar la quantitat de guix adherida al material de rebliment, per tal de descartar la hipòtesis de que les possibles obturacions siguin degudes a la formació de guix. El guix format al material de rebliment s'ha analitzat mitjançant un mètode gravimètric basat en la precipitació de sulfat de bari (UNLP, 2013).

3.4.4. Supervisió i control

El sistema supervisor mostra l'estat de les vàlvules i el valor de les variables adquirides. Per altra banda, es poden regular els sistemes de control des de l'SCADA i obtenir gràfics històrics de totes les variables adquirides. El sistema permet l'emmagatzematge d'aquestes dades en fitxers en format text (.txt) que posteriorment són usats per a l'anàlisi del funcionament de l'equip (Figura 19).

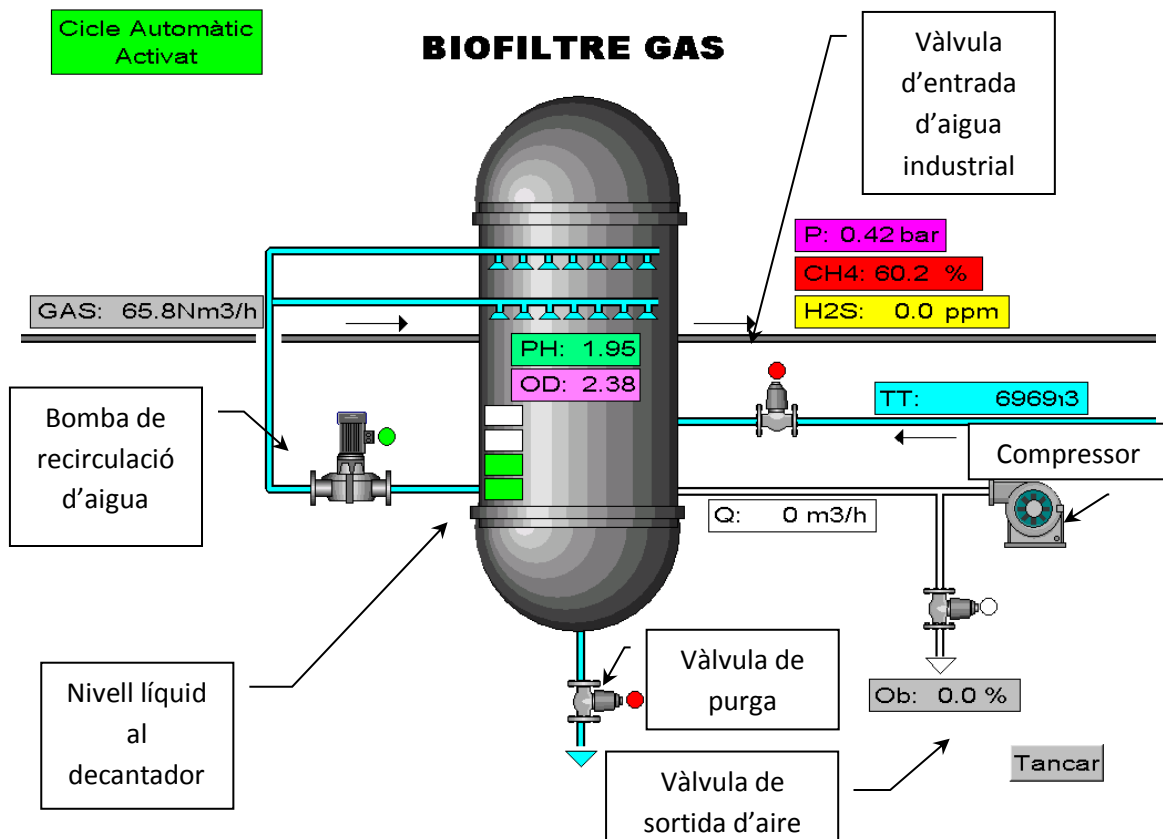


Figura 19: Detall del BFP a l'SCADA de la EDAR de Manresa. On P: Pressió a l'interior del BFP (bar), CH₄: % de metà a la sortida de l'equip (% v/v), H₂S: Concentració de sulfur d'hidrogen, entrada o sortida (ppm), TT: Totalitzador del consum d'aigua industrial (m³), Q: Cabal d'aire subministrat (m³ h⁻¹), Ob: Obertura de la vàlvula de regulació de la quantitat d'aire subministrat (%), GAS: cabal de biogàs que entra a l'equip (m³ h⁻¹), pH: pH de treball (-) i OD: Oxigen dissolt a la recirculació (mg l⁻¹).

3.4.5. Sistemes de control automàtic

Tal i com s'ha esmentat prèviament, el BFP consta de dos sistemes de control automàtic: el control de pH i nivell i el control de la quantitat d'aire que es subministra a l'equip (Figura 20). El control de pH i nivell depèn del pH a la recirculació i el nivell al decantador, actuant sobre les vàlvules de purga i d'entrada d'aigua. El control de la quantitat d'aire depèn de la concentració de metà a la sortida en % (v/v) i de la pressió a l'interior del reactor, actuant sobre la vàlvula d'entrada d'aire situada després del compressor.

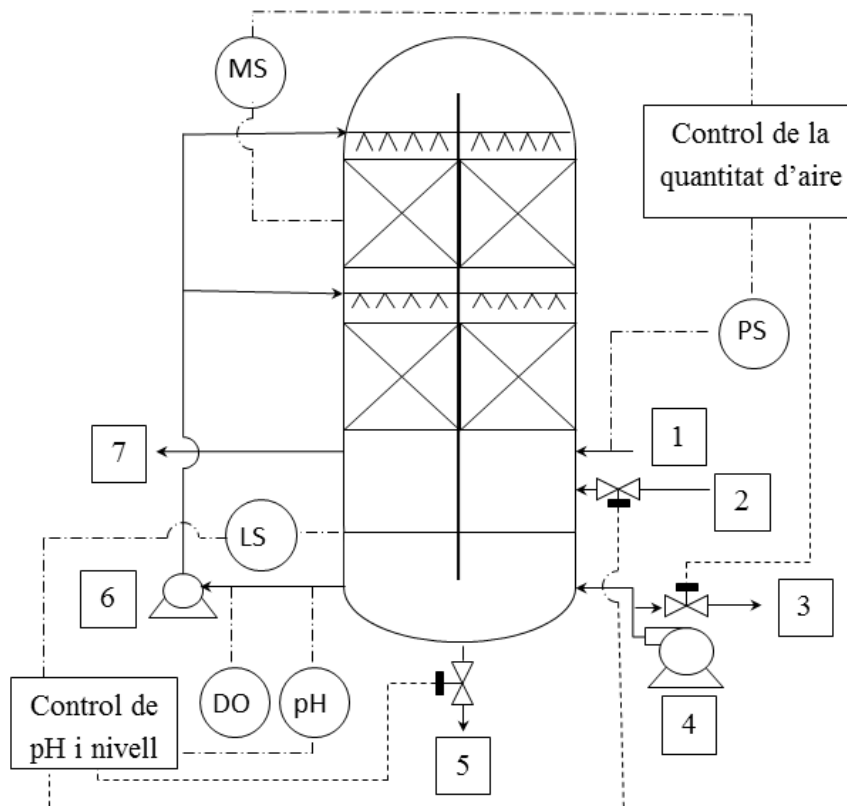


Figura 20: Sistemes de control automàtic del BFP. On 1. Entrada de biogàs, 2. Entrada d'aigua, 3. Sortida d'aire en excés, 4. Compressor, 5. Vàlvula de purga, 6. Bomba de recirculació i 7. Sortida de biogàs. PS: Sensor de pressió, MS: Sensor de metà i LS: Sensor de nivell.

a) Control del pH i nivell

Les reaccions biològiques de degradació del sulfur d'hidrogen comporten l'acidificació del medi aquós (equacions 7-11). Per aquest motiu és necessari controlar el pH d'operació. La regulació del pH es realitza mitjançant un sistema de control de pH i nivell. Quan el pH d'operació baixa per sota del valor de consigna s'obre la vàlvula de purga i l'equip es buida fins al nivell de treball mig, llavors l'equip s'omple amb aigua industrial fins assolir el nivell de treball normal, aquest procés es repetirà fins que el pH d'operació sigui igual o superior al valor de consigna. La zona de treball esta compresa entre "Treball" i "Mig", corresponent a la zona ratllada de la Figura 21. Els nivells "Molt alt" i "Min" activen les alarmes de l'equip, per risc d'inundació i risc de buidat, respectivament.

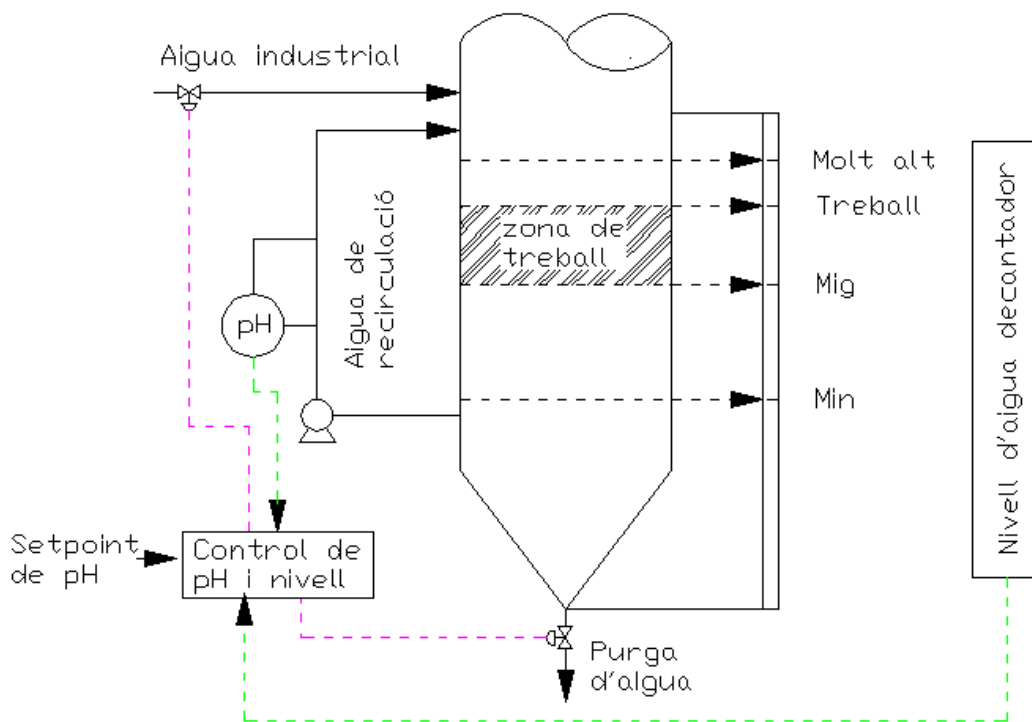


Figura 21: Control pH i nivell d'aigua al decantador

A la Taula 7 es descriu el funcionament del sistema de control de pH i nivell en funció del nivell de líquid mesurat al BFP, l'estat en el que es troba l'equip i les accions que empren el sistema de control automàtic.

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

Taula 7: Accions corresponents al control de nivell

Nivell d'aigua al decantador	Estat	Accions del sistema de control
Molt alt < Nivell < Treball	Risc d'inundació	Purga oberta Aportament d'aigua tancat Control de pH parat Activació alarma
Treball < Nivell < Mig	Zona de treball	Control del pH activat
Mig < Nivell < Min	Nivell baix	Purga tancada Aportament d'aigua obert Control de pH parat
Nivell < Min	Risc d'avaría de la bomba de recirculació d'aigua	Purga tancada Aportament d'aigua obert Control de pH parat Parada de la bomba Activació alarma

L'aigua que s'usa per a la regulació del pH aporta també els nutrients necessaris pels microorganismes (Taula 8). El contingut en nitrogen total ha estat en el rang de 1.5-2.0 mg l⁻¹, superior al que s'usa generalment en equips a escala laboratori (Sercu *i col.*, 2005a). El fòsfor total en el rang de 0.8-1.3 mg l⁻¹, aquests valors són inferiors als usats en aquests tipus d'equips (Jin *i col.*, 2005b). Les experiències prèvies amb l'equip (Tomàs *i col.*, 2009) van demostrar que l'efluent de la EDARM proporciona els requeriments per al correcte desenvolupament dels microorganismes. D'altra banda s'ha descartat l'addició de carbonats com a font de carboni, ja que el biogàs conté una elevada proporció de CO₂ que serà, en part, transferit a la fase aquosa.

Taula 8: Anàlisi de l'aigua industrial, anys 2010, 2011 i 2012, dades mitjanes anuals. On DBO₅: Demanda bioquímica d'oxigen, DQO: Demanda química d'oxigen, MES: Matèria en suspensió, MESV: Matèria en suspensió volàtil, N-NH₄: Nitrogen en forma amoniacal, N-NO₂: Nitrogen en forma de nitrat, N-NO₃: Nitrogen en forma de nitrat, NTK: Nitrogen total Kjeldhal i P-tot: Fòsfor total. Font: Aigües de Manresa.

Paràmetre	2010	2011	2012	Unitats
pH	7.6	7.6	7.7	-
Conductivitat	1457	1410	1404	μS cm ⁻¹
DBO5	6	6	5	mg l ⁻¹
DQO	38	38	40	mg l ⁻¹
MES	8	8	7	mg l ⁻¹
MESV	67.0	66.9	68.2	%
N-NH₄	0.7	0.6	0.7	mg l ⁻¹
N-NO₂	0.05	0.10	0.05	mg l ⁻¹
N-NO₃	8.3	8.0	9.9	mg l ⁻¹
NTK	2.0	1.5	1.9	mg l ⁻¹
P-tot	0.9	0.8	1.3	mg l ⁻¹

b) Control del subministrament d'aire al BFP

A fi d'aportar la quantitat d'aire suficient per l'oxidació, i per altra banda, evitar assolir el límit d'explosibilitat (5-15 % de metà en aire v/v), es disposa d'una electrovàlvula que permet la regulació de la quantitat d'aire que entra al sistema. Per tal de treballar en condicions de seguretat s'ha definit una consigna de % de metà (v/v) a la sortida de l'equip del 50 %, de tal manera quan el % de metà és inferior al valor de consigna s'atura el compressor. Per altra banda, per tal d'evitar condicions de subpressió i sobrepressió, també s'atura el compressor quan la pressió és inferior a 0.35 bar i superior a 0.52 bar, respectivament.

S'ha fixat una consigna de pressió de 0.52 bar. Per tant, quan el % de metà (v/v) és superior al 50 %, el compressor subministra el 100 % de l'aire fins que la pressió s'acosta a 0.52, moment en el qual s'obre la vàlvula de sortida d'aire a l'atmosfera, i així, disminueix la quantitat d'aire que entra al sistema.

3.4.6. Procés d'inoculació

Per tal d'inocular el BFP s'usen fangs de la recirculació del reactor biològic (decantació secundària) de la pròpia depuradora. El procediment d'inoculació consisteix en barrejar 1000 litres de fang biològic amb 2000 litres d'aigua de sortida de la depuradora. Amb això, la mescla conté 1.5-2.0 g l⁻¹ de sòlids en suspensió volàtils. Aquesta mescla és recirculada durant 24 hores, aportant aire al sistema però sense aportar biogàs. Passat aquest temps s'obre la vàlvula d'entrada de biogàs a l'equip. El procés de posta en marxa es realitza sense control de pH, per tal d'evitar la pèrdua de biomassa per la purga. Aquest fet comporta l'acidificació de la fase aquosa, degut a l'acumulació d'àcid sulfúric. La posta en marxa es dóna per finalitzada quan l'eficàcia d'eliminació és pròxima al 100 %, moment en el qual s'activa el control de pH automàtic.

3.5. Seguiment del biofiltre percolador de la EDAR de Manresa i St. Joan de Vilatorrada

S'ha efectuat el seguiment del biofiltre percolador de la EDAR, amb un total de 546 dies, des de juny de 2010 fins al 19 de novembre de 2012. Amb l'objectiu d'il·lustrar el funcionament de l'equip es mostren a continuació alguns dels resultats més interessants obtinguts entre el juny de 2010 i el juny de 2011, amb un total de 137 dies d'operació. La selecció d'aquests períodes ha estat motivada per la quantitat de dades que es tenen enregistrades, i pel fet que les càrregues d'entrada de contaminant foren diferents al llarg de les tres operacions. L'anàlisi de les dades obtingudes en aquests períodes permetrà avaluar el funcionament i la robustesa del BFP. Aquestes tres operacions s'anomenen d'ara en endavant A, B i C (Taula 9).

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

Taula 9: Valors mitjans de la capacitat d'eliminació (EC), l'eficàcia d'eliminació (% RE) i el cabal de biogàs (F_G), pels períodes A, B i C d'operació del BFP.

Inici	Final	Dies	Valors mitjans	Nomenclatura
10/6/10	30/6/10	19	EC = 22 g m ⁻³ h ⁻¹ RE = 98 % $F_G = 1104$ m ³ dia ⁻¹	A
24/9/10	29/11/10	66	EC = 47 g m ⁻³ h ⁻¹ RE = 90 % $F_G = 1656$ m ³ dia ⁻¹	B
6/4/11	16/6/11	71	EC = 59 g m ⁻³ h ⁻¹ RE = 96 % $F_G = 1913$ m ³ dia ⁻¹	C

L'operació A es va caracteritzar per la poca producció de biogàs, ja que es va efectuar una neteja del digestors anaeròbics que va provocar una disminució en la producció. Aquest és el període d'operació més curt que es mostra, amb només 19 dies d'operació. La parada va venir determinada per la baixa producció de biogàs. L'operació B va tenir una durada de 66 dies, la parada fou motivada per la ruptura de la vàlvula reguladora de pressió, degut a l'acumulació de sòlids al filtre de la mateixa. Finalment l'operació C es va caracteritzar per l'alta càrrega de contaminant eliminat, en aquest cas la parada també fou deguda a la ruptura de la vàlvula reguladora de pressió, després de 71 dies d'operació (Taula 9).

3.5.1. Procés de posta en marxa

El procés de posta en marxa es realitza sense control automàtic del pH i, per tant, la generació d'àcid sulfúric provoca l'acidificació del medi. Es comparen dues postes en marxa, una d'abans dels canvis que s'han comentat a la línia de gas (Tomàs *i col.*, 2007) (anomenada a partir d'ara, operació I) i la posta en marxa corresponent a l'operació C, per tal de veure el comportament de l'equip període amb i sense control de pressió a l'entrada del BTF (Figura 22).

La màxima concentració de sulfat a la fase líquida fou de 9665 mg l⁻¹ amb un pH de 1.18 el cinquè dia de l'operació C, amb una eficàcia d'eliminació superior al 94 %, moment en el que es va posar en funcionament el control de pH, donant per acabada la posta en marxa. Pel que fa a l'operació I s'observen, en general, eficàcies d'eliminació inferiors al 50 % fins el dia 20 d'operació, del dia 20 al 30 d'operació es van obtenir RE entre el 78 i el 98 %, i no fou fins més enllà del dia 30 que el procés s'estabilitzà amb una eficàcia d'eliminació propera al 100 %. No es disposa de dades de sulfat pel que fa a l'operació I. Al comparar les dues postes en marxa cal pensar que el control de la pressió accelera la posta en marxa, ja que es treballa en condicions més estables que sense el control d'aquesta variable.

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

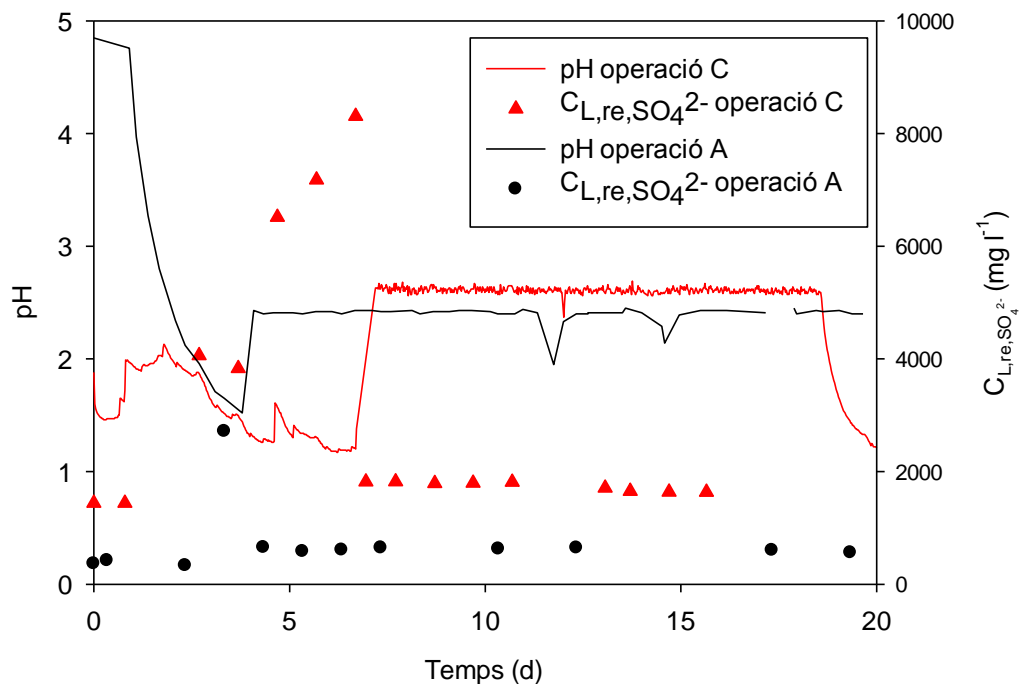


Figura 22: Concentració de sulfat a la fase líquida ($C_{L, re, SO_4^{2-}}$) i pH durant la posta en marxa d'una operació anterior de l'equip (Tomàs i col., 2007) anomenada operació I, i l'operació C.

Al llarg de l'operació C es van donar dos episodis de baixada sobtada del pH per fallades en el sistema d'aportació d'aigua a l'equip, els dies d'operació 20 i 35 amb pH de 1.20 i 1.50, respectivament, obtenint-se eficàcies d'eliminació superiors al 95 %. Aquests resultats són contraris al publicat per Jin i col. (2005a) que, treballant a pH 1.9 amb una concentració de 1900 $mg\ l^{-1}$ de sulfat, van observar inhibició del procés biològic. Tanmateix, altres estudis demostren que el rang de treball òptim en relació a la concentració de sulfat és més ampli, com és el cas de l'estudi de Ramirez i col. (2009), que van operar un biofiltre percolador en un rang de concentració de sulfat de 3000 a 10000 $mg\ l^{-1}$, reportant una disminució de l'eficàcia d'eliminació del 78 % al 54 %, respectivament.

3.5.2. Efecte de la pressió als gasòmetres

Com ja s'havia comentat anteriorment, al gasòmetre 1 ($P_{max}=0.5\ bar$) s'emmagatzema el biogàs tractat, mentre que als 2 i 3 s'emmagatzema el gas a tractar ($P_{max}=2.0\ bar$). La pressió als gasòmetres 2 i 3 afecta al procés de biofiltració, tot i la rampa de pressió instal·lada abans del biofiltre. Aquest fet s'il·lustra a continuació amb la Figura 23, on es mostra l'evolució de la pressió a l'interior del BFP, als tres gasòmetres i la concentració de sulfur d'hidrogen a la sortida de l'equip durant l'operació A. Les fluctuacions de producció de biogàs provoquen una elevada variabilitat de la pressió als gasòmetres 2 i 3, ja que la vàlvula reguladora de pressió assegura una pressió constant a la sortida (de 0.5 bar) en el rang de 0.8-2.0 bar a l'entrada de la vàlvula. Tanmateix, quan la pressió als gasòmetres 2 i 3 és inferior a 0.8 bar la vàlvula reguladora no pot efectuar la regulació,

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

degut a les seves característiques de funcionament. La pressió a l'interior del BFP va disminuir els últims dies de l'operació A degut a la poca producció de biogàs ($< 800 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$). En aquestes condicions el sistema d'aportament d'aire es para, per tal d'evitar arribar al límit d'explosibilitat (5-15 % de metà en aire v/v). La concentració de sulfur d'hidrogen a la sortida fou superior a 400 ppm_v (Figura 23) el dia 17 d'operació, sense observar una recuperació de l'eficàcia d'eliminació els dos dies següents. Aquest fet està relacionat amb el fet que l'oxigen subministrat al sistema era insuficient per al procés biològic. Per aquest motiu es va decidir parar el BFP fins que la producció de biogàs diària fos de com a mínim 1000 m^3 , per tal d'evitar el mal funcionament de l'equip.

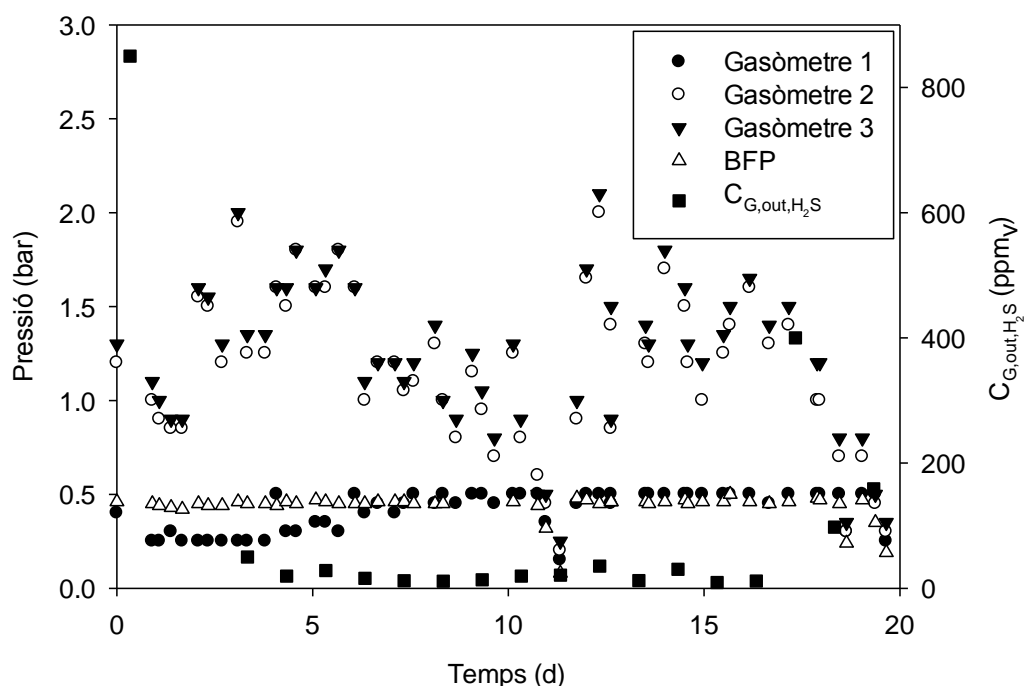


Figura 23: Pressió als gasòmetres 1, 2 i 3, a l'interior del BFP i concentració de sulfur d'hidrogen (C_{G,out,H₂S}) a la sortida de l'equip al llarg de l'operació A.

3.5.3. Comparativa de les operacions

Per tal d'efectuar la comparació de les operacions s'usen el consum d'aigua, la càrrega d'entrada, la capacitat d'eliminació i el % de conversió de sulfur d'hidrogen a sulfat per a les operacions A, B i C (Figura 24). Al llarg de l'operació A es va treballar amb la menor càrrega de contaminant, $24 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Caldria esperar una elevada conversió a sulfat en aquest període, ja que l'equip estava sobredimensionat. Tanmateix el % de conversió en aquest període va ser del 30 %, degut a la baixa producció de biogàs, que com ja s'ha comentat anteriorment, provoca la parada de l'entrada d'aire per evitar treballar a prop del límit d'explosibilitat. Les eficàcies d'eliminació mitjanes foren superiors al 90 % en els tres períodes d'estudi, però la conversió a sulfat fou inferior al 45 %.

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

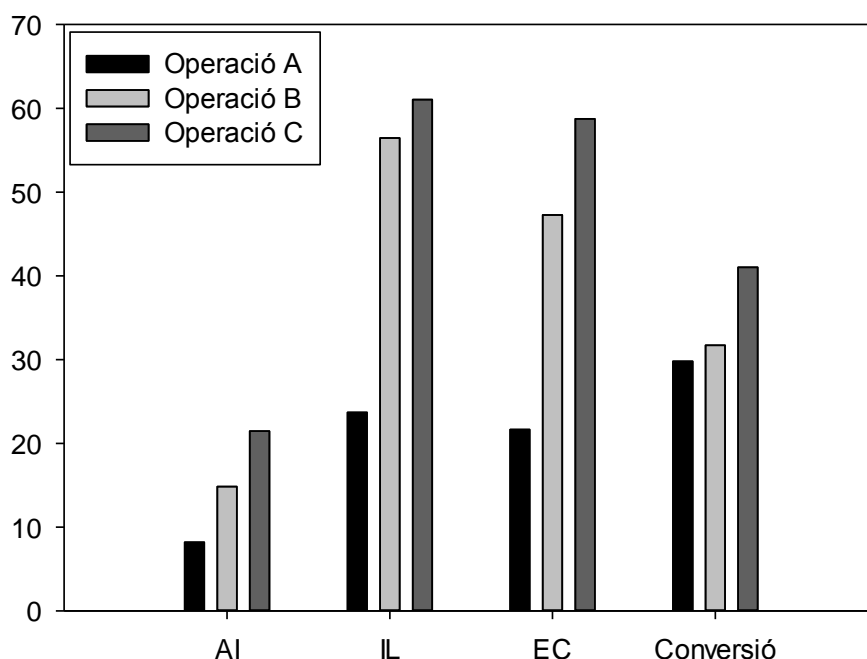


Figura 24: Comparació del consum d'aigua industrial (AI, $m^3 \text{ dia}^{-1}$), la càrrega d'entrada de contaminant (IL, $g \text{ h}^{-1} m^{-3}$), capacitat d'eliminació (EC, $g \text{ h}^{-1} m^{-3}$) i % de conversió de sulfur d'hidrogen a sulfat (Conversió, %) mitjans durant les operacions A, B i C.

Les capacitats màximes d'eliminació obtingudes per les operacions A, B i C van ser de 30.6, 88.2 i 120.4 $g \text{ H}_2\text{S} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, corresponents a eficàcies d'eliminació del 98, 88 i 99 %, respectivament. Els valors obtinguts experimentalment són consistents amb el publicat a la literatura. Jin *i col.* (2005b) treballant amb un BFP amb a pH=2-7 van obtenir una capacitat màxima d'eliminació de 31.12 $g \text{ H}_2\text{S} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (RE = 100 %) amb una conversió a sulfat del 60 %, mentre que Duan *i col.* (2006), superaren amb escreix aquests valors, operant un biofiltre convencional reblert amb carbó actiu (pH=1-7), amb una EC_{max} de 181 $g \text{ H}_2\text{S} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (RE= 94 %). Els valors superiors als habituals reportats pels autors probablement són deguts a l'adsorció del contaminant. Sercu *i col.* (2005b) operant un biofiltre percolador, per a l'eliminació conjunta de sulfur d'hidrogen i sulfur de dimetil, van obtenir una EC_{max} de 83 $g \text{ H}_2\text{S} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (RE= 100 %).

Els valors de conversió a sulfat de 30, 32 i 41 % per a les operacions A, B i C, respectivament (amb càrregues de contaminant mitjanes de 24, 56 i 61 $g \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$), són inferiors als trobats per Fortuny *i col.* (2010), que estudiaren l'acumulació de sofre subministrant ratis de 23.5 i 15 mols O_2 /mols H_2S , obtenint conversions a sulfat del 76 i del 77 %, respectivament, amb una càrrega de sulfur d'hidrogen de 55 $g \text{ h}^{-1} m^{-3}$.

A la Figura 24 s'observa una relació directa entre el % de conversió a sulfat i el consum d'aigua industrial. Aquest fet és coherent amb el funcionament de l'equip, ja que per cada mol de sulfur d'hidrogen que és degradat es formen dos protons a la fase líquida (equacions 9-11) i, per tant, una major conversió a sulfat implica un major consum

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

d'aigua, per tal de mantenir el pH i compensar la producció de protons. El consum d'aigua per gram de sulfur d'hidrogen eliminat ha estat en el rang de 2.5-3.0 l d'aigua g⁻¹ de H₂S. Aquests valors són superiors als reportats per Mannucci *i col.* (2012) en el rang de 0.3-0.8 l d'aigua g⁻¹ de H₂S, probablement degut al diferent pH d'operació, de 2.6 per al present estudi i 1.7 usat per Mannucci *i col.*, ja que al treballar a un pH inferior es requereix una menor quantitat d'aigua per a la regulació del pH.

La pèrdua de càrrega mitjana al llarg de les operacions B i C va ser de 12.03 i 12.70 cm de c.a. m_{reactor}⁻¹, respectivament. Aquests valors són inferiors als reportats per Liu *i col.* (2013) de 50.0-150.0 cm de c.a. m_{reactor}⁻¹, en operar un biofiltre percolador a escala laboratori per eliminar entre 80-110 mg m⁻³ de H₂S. Aquesta diferència probablement és deguda al fet que els autors usaren pellets ceràmics de 3 mm de diàmetre, operant amb fongs i bacteris alhora. A la literatura es troben altres valors similars als obtinguts en aquest estudi, amb pèrdues de càrrega de 5.65-6.50 cm de c.a. m_{reactor}⁻¹ (Ramirez *i col.*, 2009). No s'ha trobat cap relació entre la mesura de la pèrdua de càrrega al llit i l'increment en el contingut en sofre elemental al material de rebliment. Probablement degut a l'acumulació d'aigua a la línia de mesura de la pèrdua de càrrega, aquest fet ha provocat una gran variabilitat en la mesura.

La capacitat d'eliminació ens ofereix informació del total de contaminant degradat, sense diferenciar si és convertit a sofre o sulfat. Com ja s'ha vist en apartats anteriors, aquest fet és bàsic per al bon funcionament de l'equip. La major conversió a sulfat fou durant l'operació C amb un valor de 101 % de conversió amb una càrrega de contaminant de 36.6 g m⁻³ h⁻¹ (Figura 25). Una conversió superior al 100 % indica que s'ha degradat part del sofre acumulat al material de rebliment. S'observa com a l'augmentar la capacitat d'eliminació de l'equip el % de conversió disminueix per les operacions B i C. Tanmateix, per l'operació A les dades presenten una elevada variabilitat, aquest fet és degut als problemes esmentats de baixa producció de biogàs, que van provocar la parada de l'aportament d'aire al sistema. La càrrega de contaminant durant l'operació A fou inferior a 40 g m⁻³ h⁻¹ amb conversions que no superaren el 60 % (indicat a la Figura 25 amb un cercle blau). Per sobre d'una càrrega de contaminat de 60 g m⁻³ h⁻¹ la màxima conversió a sulfat durant l'operació B fou d'un 30 % i durant l'operació C del 50 %. Aquests valors posen en evidència la necessitat d'optimitzar la transferència d'oxigen per tal de minimitzar la formació de sofre elemental.

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

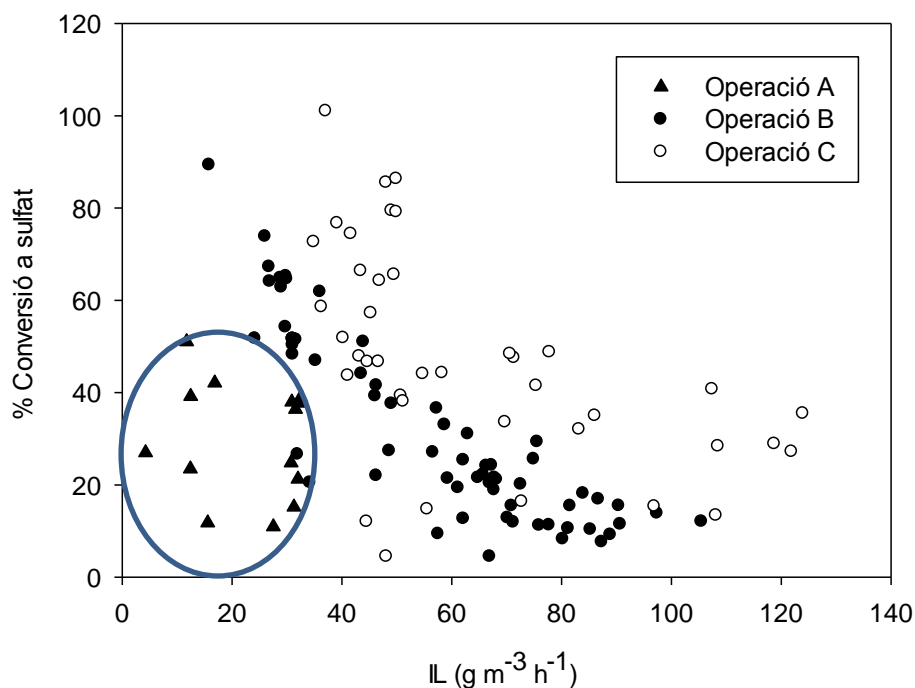


Figura 25: % de conversió a sulfat en funció de la càrrega de contaminat (IL) per les operacions A, B i C.

El rati d'oxigen aportat en funció del sulfur d'hidrogen alimentat està reportat sols per les operacions B i C, ja que durant l'operació A va fallar el sistema d'adquisició. El rati O_2/H_2S aportat fou de 15 i 25 mols O_2 mols⁻¹ H_2S per les operacions C i B, respectivament. La conversió a sulfat durant el període C fou superior a la B (Figura 24). La quantitat d'oxigen aportat al sistema és directament proporcional a l'efectivitat de la conversió a sulfat. La quantitat d'oxigen subministrat és molt superior a la quantitat requerida estequiomètricament (2 mols d'oxigen per cada mol de sulfur d'hidrogen). Tanmateix, la baixa transferència d'oxigen de l'equip feu necessari subministrar aquest excés. En aquest sentit, al calcular el coeficient de transferència de matèria del BFP de la EDAR de Manresa, subministrant un cabal d'aire de 20 m³ h⁻¹, s'obtingué una eficàcia en la transferència de 1.4 % (dades no mostrades (Rodríguez *i col.*, 2012)). És a dir, per cada 100 m³ d'oxigen subministrats sols se n'aprofitaven 1.4 m³ per al procés biològic. Aquest valor és significativament inferior al inicialment suposat en el disseny original de l'equip (10 %).

Al comparar la quantitat de sofre produïda envers la quantitat de sulfur d'hidrogen eliminat, es pot determinar la tendència lineal a l'increment de la producció de sofre elemental a l'augmentar la quantitat de sulfur d'hidrogen eliminat (Figura 26). Tanmateix, sols el període B presenta un coeficient de determinació superior a 0.95. D'altra banda el pendent de la recta (kg $S-S^0$ format kg⁻¹ $S-H_2S$ eliminat) per al període C (0.8215) és inferior al dels altres períodes (0.9698 i 1.1173 pels períodes A i B, respectivament), degut a la major quantitat d'oxigen subministrada en aquest període, de 25 mols O_2 mols⁻¹ H_2S , respecte els 15 mols O_2 mols⁻¹ H_2S del període B. Els valors

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

mitjans d'eficàcia d'eliminació a la sortida dels mòduls 1 i 2 són del 86 i 99 %, respectivament. Per tant, el contaminant és majorment eliminat als mòduls 1 i 2.

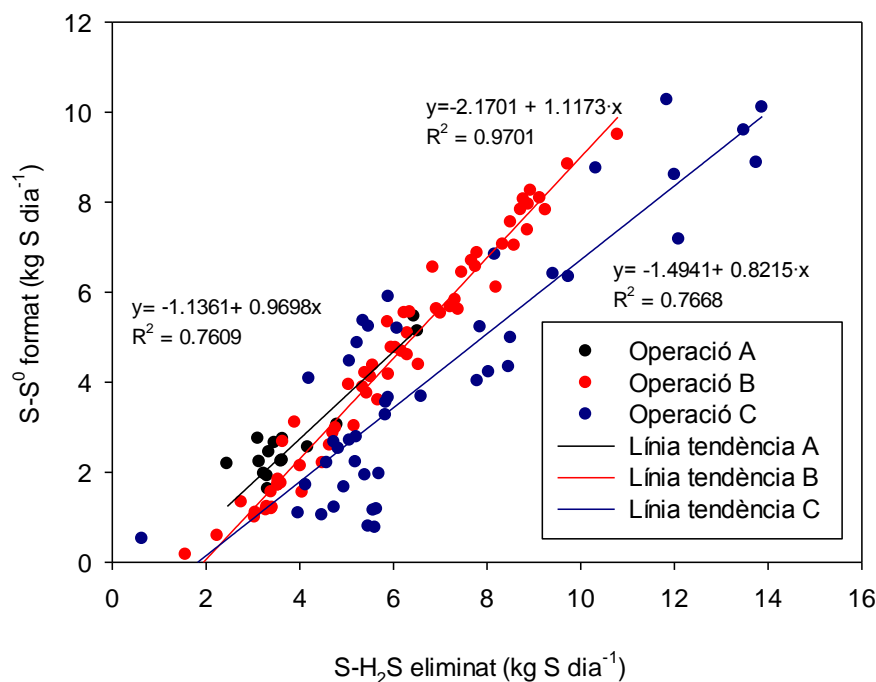


Figura 26: Relació entre el contaminant eliminat $S-H_2S$ i el sofre format $S-S^0$ pels períodes A, B i C.

3.5.4. Acumulació de sofre elemental al material

La comparació dels valors acumulats de sulfur d'hidrogen eliminat, sofre format, sulfat format i càrrega de contaminant durant l'operació B, permet la visualització del comportament de l'acumulació de sofre elemental (Figura 27). S'ha escollit aquest període per presentar la problemàtica d'acumulació de sofre ja que es donaren elevades variacions en la càrrega d'entrada, que permeten veure l'efecte de la càrrega de contaminant sobre el percentatge de conversió a sulfat.

L'anàlisi de la fase líquida va demostrar l'absència d'altres espècies diferents al sulfat (com ara tiosulfat i sulfit). Per altra banda l'anàlisi del sofre elemental a la purga de l'equip va revelar que el contingut en sofre eliminat per la purga és negligible (amb una concentració mitjana de $5.7 mg l^{-1}$). La realització del balanç de sofre acumulat a l'equip implica un cert error, ja que la concentració de sulfat a la fase líquida no és constant durant l'operació. Aquesta concentració depèn del sistema de control del pH, realitzat mitjançant l'addició d'aigua industrial. Per altra banda les fallades en la vàlvula de purga del BFP o en l'entrada d'aigua industrial a l'equip afecten la concentració de sulfat.

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

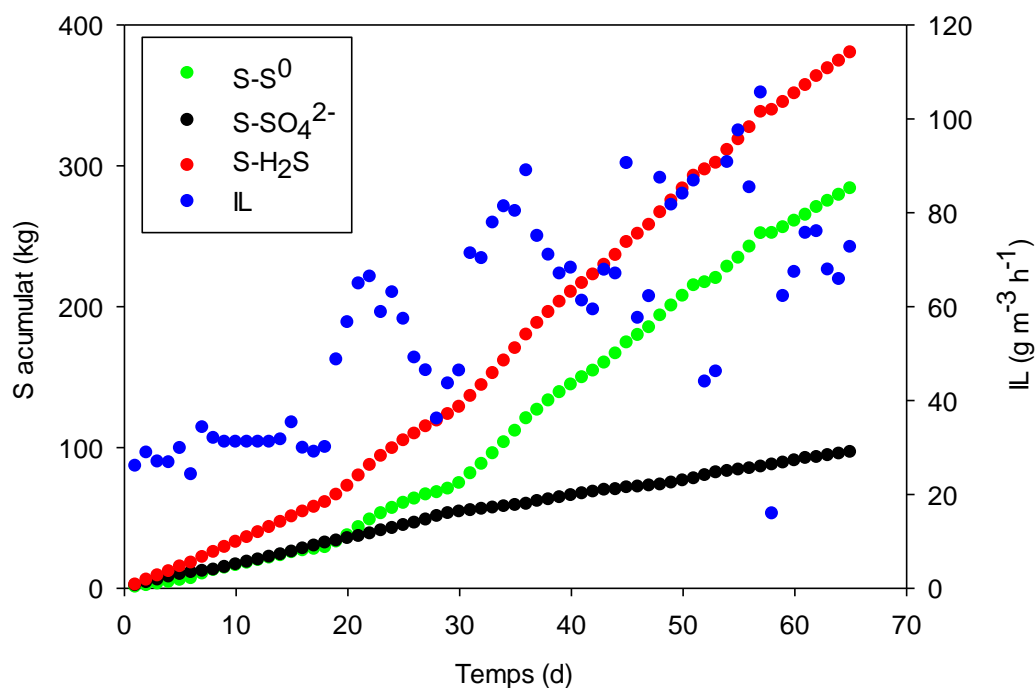


Figura 27: Valors acumulats de l'operació B, sulfur d'hidrogen eliminat (S-H₂S), sofre format (S-S⁰), sulfat format (S-SO₄²⁻) i càrrega de contaminant (IL).

Fins el dia 20 d'operació el cabal de biogàs a tractar venia determinat pel consum de la caldera, ja que sols s'eliminava el sulfur d'hidrogen del biogàs necessari per subministrar el requeriment calorífic dels digestors, la resta era cremat a la torxa. A partir del dia 20 d'operació es va posar en funcionament la cogeneració, moment en el qual es va començar a tractar tot el biogàs produït a la planta, per a la producció simultània d'energia calorífica i elèctrica. En consonància amb l'increment del cabal tractat, a partir del dia 20 la velocitat de formació de sofre elemental augmentà de 1.2 a 4.0 kg dia⁻¹ de sofre format, degut a l'increment en la càrrega de contaminat subministrada a l'equip, de 30 a 60 g H₂S h⁻¹ m⁻³. Per càrregues de contaminant superiors a 35 g m⁻³ h⁻¹ l'acumulació de sofre a l'equip és veu afavorida, formant més sofre que sulfat. Aquest fet indica que, en aquestes condicions, s'ha arribat a la càrrega màxima de contaminant que pot ser eliminat majoritàriament en forma de sulfat subministrant un rati de cabal d'oxigen/sulfur d'hidrogen (R_{O₂/H₂S}) de 15 mols O₂ /mols H₂S. Per l'operació C aquest punt d'inflexió de formació de sofre elemental es troba per sobre de 60 g m⁻³ h⁻¹, amb un R_{O₂/H₂S} de 25 mols O₂ /mols H₂S.

Aquests valors són inferiors als reportats a la literatura al treballar amb RCTA. Janssen *i col.* (1995), treballant amb a un pH 8, van determinar que per un R_{O₂/H₂S} =0.5-1.0 (mol l⁻¹ h⁻¹/ mol l⁻¹ h⁻¹) es formava majoritàriament sofre elemental (73 %) i tiosulfat, mentre que per un rati O₂/H₂S > 1.0 s'afavoria la formació de sulfat. En la mateixa línia Alcántara *i col.* (2004b) operant a pH de 7-7.5 aplicant diferents R_{O₂/H₂S}, van determinar que per un R_{O₂/H₂S} < 0.5 es donava oxidació parcial del sulfur d'hidrogen a sulfat i sofre, per 0.5 < R_{O₂/H₂S} < 2 l'oxidació era completa a sofre i sulfat, mentre que per R_{O₂/H₂S} > 2 tot el

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs

sulfur d'hidrogen era oxidat a sulfat (5 mg l⁻¹ d'oxigen dissolt a la fase líquida). La màxima producció de sofre elemental fou del 90 % amb un 85 % d'eficàcia d'eliminació aportant un $R_{O_2/H_2S} = 0.5$. Tanmateix, com ja s'ha comentat al capítol 2.3.3, la transferència d'oxigen a l'operat un RCTA i un biofiltre difereixen en gran mesura, ja que en un RCTA s'usa energia mecànica per mesclar les fases, i al treballar amb biofiltres la transferència és dóna en una menor àrea de contacte i amb una mescla inferior.

Existeixen pocs treballs referents a l'estudi de l'efecte del R_{O_2/H_2S} en biofiltres. El més destacable en aquesta línia és el treball de Fortuny *i col.* (2010). Els autors van estudiar l'acumulació de sofre reduint el R_{O_2/H_2S} de 23.6 a 1.5 al llarg de 44 dies (R_{O_2/H_2S} 23.6, 15, 12, 8, 5 i 1.5). Aquest BFP tractava una càrrega de H₂S de 55.6 g H₂S m⁻³ h⁻¹, amb un EBRT de 180 segons, en un rang de pH de 6-6.5, subministrant un excés d'oxigen (20 % v/v d'aire) en les condicions normals d'operació. Els autors van observar que per un rati $R_{O_2/H_2S} < 5$ l'acumulació de sofre augmentava significativament. Per altra banda, mentre que per aquest rati el % RE va ser superior a un 99 %, per un R_{O_2/H_2S} de 1.5 l'eficàcia d'eliminació va disminuir fins al 93 %. Aquest descens l'atribueixen a la limitació per transferència de massa de l'oxigen. En total l'acumulació de sofre al llarg del període estudiat fou del 37 % (56 g S-S⁰ de format per 151 g S-H₂S alimentat).

D'aquests estudis es desprèn que la disponibilitat d'oxigen per part dels microorganismes en l'oxidació biològica del sulfur d'hidrogen, és un factor clau en la selectivitat de la formació de sofre elemental o sulfat. D'acord amb l'estudi de Munz et al (2009) per obtenir una conversió al 100 % de sulfat són necessaris 1.85 mg d'oxigen dissolt per cada mg de H₂S. Visser *i col.* (1997) també van obtenir un valor similar, 1.69 mg d'oxigen dissolt per mg de sulfur d'hidrogen.

Al final del període B d'operació (a partir del dia 61) es van detectar concentracions de sulfur d'hidrogen a la sortida superiors a 500 ppm_v, amb una RE del 71 %. Això fou degut, probablement, a l'acumulació de sofre que va provocar una reducció en el volum del reactor i l'àrea interfacial (Arespachaga *i col.*, 2012), fent que els problemes de transferència de matèria augmentessin, degut a la reducció en l'àrea de contacte, maximitzant els problemes de difusivitat del substrat i l'oxigen (Figura 27). Tanmateix, a l'augmentar la velocitat de la fase gas i, per tant la turbulència, també disminueix la resistència a la transferència del sulfur d'hidrogen i l'oxigen. A partir del càlcul de la quantitat de sofre acumulada a l'equip, i suposant una densitat del sofre biològic de 1143 kg m⁻³ (Guerrero *i col.*, 1984), s'ha determinat una reducció en la porositat del llit de 0.9 a 0.85 durant l'operació B, suposant que el sofre s'acumula de forma homogènia al llarg del BFP. Tanmateix, s'ha vist que el sofre es sol acumular a l'entrada de l'equip, si es realitza el càlcul de la pèrdua de porositat suposant que el sofre s'acumula als dos primers mòduls s'obté una porositat teòrica al final del període de 0.80. Si es suposa que l'acumulació sols es dona al mòdul 1 s'obté una porositat final de 0.70. Donat que tot i que, visualment la reducció de la porositat sembla superior (Figura 28). La major acumulació de sofre es dóna als dos primers mòduls de l'equip, degut a la major càrrega de contaminant que els arriba.

3. Estudi i seguiment d'un biofiltre percolador industrial per a la desulfuració del biogàs



Figura 28: Estat del material de rebliment inicial del BFP i després de l'operació B, en el mòdul 1.

A la literatura es troben una gran quantitat d'articles relacionats amb l'optimització dels paràmetres operacionals del biofiltres percoladors pel tractament del sulfur d'hidrogen, a moderada o baixa càrrega de contaminant. Com per exemple el pH d'operació (González-Sánchez i Revah, 2007), el material de rebliment (Li *i col.*, 2008), el temps de residència del gas (Gabriel i Deshusses, 2003) i la robustesa del sistema de biofiltració davant parades sobtades de l'alimentació (Zhang *i col.*, 2009). Tanmateix, la majoria d'autors coincideixen en que una de les problemàtiques més greus que s'han detectat al tractar altes càrregues de sulfur d'hidrogen és l'acumulació de sofre al material de rebliment, deguda al dèficit d'oxigen a la fase aquosa. Degut a la resistència a la transferència de matèria interfacial, i juntament, amb l'elevat requeriment d'oxigen per part del procés (2 mols d'oxigen per cada mol de H_2S que s'oxida completament a sulfat, estequiomètricament) fan necessària l'optimització dels procés d'oxigenació, per garantir llargs períodes d'operació reduint les tasques de manteniment i el cost associat.

3.6. Conclusions

El subministrament d'aire mitjançant el compressor ha demostrat ésser ineficient en termes de transferència d'oxigen, alhora que presenta greus inconvenients de funcionament quan el cabal de biogàs a tractar és inferior a $1000 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$. S'han observat grans variacions de la concentració de metà a la sortida del biofiltre, degudes a la variabilitat en l'operació del compressor. S'ha demostrat que el factor clau en l'eliminació biològica del sulfur d'hidrogen és la transferència d'oxigen a la fase líquida, obtenint-se un màxim de conversió mitjana del sulfur d'hidrogen a sulfat del 41 % al subministrat un rati molar de O_2/H_2S de 25, durant l'operació C.

La capacitat màxima d'eliminació en els tres períodes reportats ha estat de $120.45 \text{ g } H_2S \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, corresponent a l'operació C amb una eficàcia d'eliminació del 99 %, i una conversió a sulfat del 27.8 % després de 51 dies d'operació. L'acumulació de sofre elemental mitjana diària durant l'operació B ha estat de $4.36 \text{ kg } \text{dia}^{-1}$, eliminant $5.85 \text{ kg } \text{dia}^{-1}$ de sulfur d'hidrogen.

4. CARACTERITZACIÓ DE LA TRANSFERÈNCIA D'OXIGEN USANT DISPOSITIUS INTENSIVS D'AERACIÓ

Part del treball que es presenta en aquest capítol ha estat publicat a:

RODRIGUEZ, G., DORADO, A. D., BONSFILLS, A., SANAHUJA, R., GABRIEL, D. i GAMISANS, X. 2012. Optimization of oxygen transfer through venturi-based systems applied to the biological sweetening of biogas. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 87, 854–860.

RODRIGUEZ, G., DORADO, A. D., BONSFILLS, A., GABRIEL, D. i GAMISANS, X. 2013. Optimization of Oxygen Transfer through Membrane Diffusers for Biological Sweetening of Biogas. *Chemical Engineering & Technology*, 36, 513-518.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

4.1. Antecedents

Com ja s'ha vist al capítol 3, un dels problemes més comuns en l'eliminació d'altres càrregues de sulfur d'hidrogen mitjançant biofiltració és el dèficit d'oxigen a la fase líquida, que d'acord amb les reaccions 7-10, provoca la formació de sofre elemental que s'acumula al material de rebliment. En general, en biofiltres percoladors industrials destinats a la dessulfuració, l'aeració es realitza mitjançant l'entrada directe de l'aire amb el gas a tractar (Van Durme *i col.*, 2002). Amb aquest tipus de configuració, la transferència d'oxigen té lloc gràcies a l'energia cinètica del gas, essent molt depenent de l'àrea interfacial. En altres equips l'aire és subministrat directament a la fase líquida mitjançant un tub perforat (Capítol 3). En aquest cas la transferència es dona primer a la fase líquida del reservori del BFP, i en segon terme al llarg del reactor. Per tal de superar aquesta limitació es proposa l'estudi de la transferència d'oxigen mitjançant equips intensius d'aeració, com són un difusor de membrana, un ejector venturi i un jet venturi.

La transferència d'oxigen en la biofiltració de compostos sulfurosos depèn d'una gran varietat de paràmetres operacionals i de disseny. La velocitat de transport dependrà del temps de residència del gas, que és funció del tipus de contacte entre les fases, que ve definit per la velocitat de pas de la fase gas i la fase líquida. Aquestes velocitats depenen dels cabals de gas i líquid usats, juntament amb les propietats del material de rebliment (porositat i retentivitat de l'aigua), les condicions d'operació (temperatura i pressió) i les propietats de les fases (densitat, viscositat, força iònica, tensió superficial i presència de sòlids).

Durant el procés de degradació es consumeix oxigen de la fase líquida i es generen sulfat i sofre elemental. La generació de subproductes canvia les propietats de la fase líquida, afectant a la concentració de saturació. El consum d'oxigen afecta també a la transferència d'oxigen, ja que s'augmenta el gradient de concentració entre la fase gas i la fase líquida, incrementant la velocitat de transferència. Per altra banda l'acumulació de sofre al material de rebliment disminueix l'àrea de contacte, i augmenta el hold up del líquid (degut a l'increment en la velocitat del gas, dificultant la percolació de la fase líquida). Donada l'elevada quantitat de paràmetres que afecten a la transferència d'oxigen, és rellevant determinar com afavorir-la en sistemes operant en condicions similars a les que es troben en biofiltració.

El biogàs generat a les EDAR s'emmagatzema, en general, a pressió superior a l'atmosfèrica i, per tant, al tractar el biogàs cal determinar quin efecte provoca aquesta sobrepressió sobre la transferència d'oxigen. Existeix certa discòrdia pel que fa a l'efecte de la pressió de treball sobre la transferència d'oxigen (Lee i Foster, 1990). Alguns autors no detecten dependència del k_L amb la pressió de treball (Han i Al-Dahhan, 2007), però si del coeficient global k_{La} , observant un increment de la transferència al augmentar la pressió de treball (en un rang de 0.1-1.0 MPa). D'altres afirmen que el K_{La} augmenta a l'augmentar la pressió de treball (de 0.1 a 1.0 MPa), degut a l'increment en la densitat del gas, que provoca una disminució en l'estabilitat de les bombolles i la coalescència,

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

mentre que el rati K_{La}/ϵ_G es manté constant (Letzel i Stankiewicz, 1999). També hi ha estudis on es reporta un efecte negatiu de la pressió de treball sobre el K_{La} (sobretot amb poca agitació). Els autors ho relacionen amb la velocitat de renovació de la interfase i el grau de turbulència interfacial. En aquest sentit, un increment en la pressió afecta a la tensió superficial, fent que la interfase gas-líquid es torni 'rígida' (Yoshida i Arakawa, 1968).

Un altre aspecte a tenir en compte en el procés biològic d'eliminació del sulfur d'hidrogen és l'acumulació de sulfat a la fase líquida. Aquesta produeix un increment en la força iònica de la fase aquosa que, a la vegada, provoca una disminució de la solubilitat de l'oxigen en aigua (Schumpe *i col.*, 1978). En aquest sentit l'efecte sobre la difusivitat i la transferència d'oxigen en aigua a l'afegir sal, glucosa i un tensioactiu, ha estat estudiat per Jamnongwong *i col.* (2010). Els autors van determinar que coeficient de transferència parcial del líquid disminueix a l'augmentar la concentració de sal a la fase líquida. Altres autors afirmen que l'efecte sobre el coeficient volumètric a l'afegir sals és negligible (Martín *i col.*, 2009, Tobajas i Garcia-Calvo, 2000).

Una possible estratègia per a augmentar la transferència de la fase gas a la líquida és usar una segona fase no aquosa, insoluble en aigua, que presenti una elevada afinitat pels compostos hidrofòbics. Aquesta tècnica és àmpliament usada en els bioreactors de dues fases líquides (*Two phase partitioning bioreactors*) (Quijano *i col.*, 2010a, 2010b). La fase no aquosa millora la transferència de l'oxigen i del contaminat a la fase líquida, i a més a més, actua de tampó per a concentracions elevades de contaminant, que podrien arribar a ser inhibidores pels microorganismes (Hernandez *i col.*, 2010). Aquesta tècnica ha estat usada per eliminar compostos orgànics volàtils, que es caracteritzen per la seva poca solubilitat a la fase líquida (Muñoz *i col.*, 2008).

En afegir una fase no aquosa s'incrementa la diferència de concentració global, que és la força impulsora de la transferència de matèria. La transferència global del contaminant a la fase aquosa serà: la suma del contaminant transferit directament al líquid i el transferit des de la fase no aquosa (Daugulis *i col.*, 2003). Per aquest motiu a la fase no aquosa se l'anomena vector de transferència. D'acord amb Muñoz *i col.* (2007) la transferència global d'oxigen en sistemes multifàsics està controlada per la transferència d'oxigen del gas a la fase no aquosa. La fase no aquosa tant pot ser líquida com sòlida, però és clau que compleixi una sèrie de requisits per a ser usada en un bioreactor. En general, ha de ser insoluble en aigua, presentar una elevada afinitat per l'oxigen i el contaminant, no ser tòxica ni biodegradable pels microorganismes, no volàtil i amb un cost assequible (Bruce i Daugulis, 1991).

Existeixen una gran varietat de vectors de transferència que han estat estudiats. En aquest sentit, la comparació d'un copolímer d'estirè i butadié, nylon 6.6, boletes de vidre i goma de silicona, va demostrar que l'addició de Nylon 6.6 incrementava un 268 % el K_{La} (Littlejohns i Daugulis, 2007). Altres estudis es centren en la viabilitat de l'ús de polímers comercials: HMN[®], FC40[®], Elvax[®], Desmopan[®], Kraton[®] i oli de silicona, com a vector de transferència. En els quals es detecta un 96 % i 171 % de millora en la transferència

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

d'oxigen en un RCTA, usant oli de silicona i Desmopan[®], vectors líquid i sòlid, respectivament (Quijano *i col.*, 2010a). Per altra banda s'ha demostrat que l'addició de nanopartícules magnètiques a la fase líquida multiplica per 6 la transferència d'oxigen (Olle *i col.*, 2006). Aquest tema també ha estat estudiat en bioreactors rotatius, amb partícules d'òxid d'alumini obtenint el màxim de transferència d'oxigen a una concentració d'un 2.5 % (v/v) (Zhang *i col.*, 2012). Cal tenir en compte però que al treballar amb una fase líquida com a vector de transferència en un biofiltre es produiran pèrdues durant la renovació de la fase líquida (Van Groenestijn i Lake, 1999).

4.2. Introducció

Els bioreactors es poden dividir principalment segons el tipus de flux en contactors laminars (biofiltres i biofiltres percoladors) i turbulents (RCTA, columnes de bombolleig i reactors *airlift*). Els contactors laminars consumeixen de 1 a 2 ordres de magnitud menys energia que els turbulents (Rocha-Rios *i col.*, 2010). Tanmateix, com ja s'ha vist al capítol 0, a l'operar aquest tipus d'equips poden donar-se problemes de transferència de matèria de la fase gas a la fase líquida. La maximització de la transferència interfacial ha estat estudiada, sobretot, en l'eliminació de compostos poc solubles en aigua, donades les baixes eficàcies d'eliminació obtingudes a l'hora d'eliminar aquest tipus de compostos. Així per exemple, Muñoz *i col.* (2006) estudiaren l'eliminació d'hexà en un biofiltre convencional obtenint una RE del 7 %, amb una capacitat d'eliminació de 12 g m⁻³ h⁻¹. Els valors de RE augmentaren fins el 70 % amb una EC de 137 g m⁻³ h⁻¹ al tractar el mateix contaminant en presència d'una fase no aquosa en un reactor de tres fases.

A la literatura es troben una gran varietat d'articles amb diversos tipus de reactors que permeten obtenir una elevada transferència d'oxigen. En aquest sentit els dispositius venturi són equips àmpliament usats, ja sia en columnes de bombolleig (Evans *i col.*, 2001), en reactors tipus *airlift* (Fadavi i Chisti, 2005) o amb injecció directe del flux aigua-aire creat pel venturi en un reactor sense agitació (Ozkan *i col.*, 2006). El tipus de reactor determina la hidrodinàmica del sistema, el tipus de contacte bifàsic i el consum energètic. Tot i que s'han descrit nombroses correlacions empíriques per tal de calcular els coeficients de transferència de matèria, sobretot per columnes de bombolleig i *airlift* (Garcia-Ochoa i Gomez, 2009), i existeix un gran ventall de mètodes de determinació, encara no hi ha consens pel que fa a la determinació dels coeficients de transferència de matèria. Existeixen diversos factors que poden afectar a la transferència de matèria, entre ells, els més destacats són el contingut en sals de l'aigua, la pressió de treball, la temperatura i el consum dels microorganismes, entre d'altres. Al següent apartat es recullen els mètodes experimentals més usats per tal de determinar el coeficients de transferència de matèria, com a eina de caracterització del transport d'oxigen en sistemes gas-líquid.

4.2.1. Determinació dels coeficients volumètrics de transferència de matèria

La determinació del coeficient de transferència de matèria es pot realitzar per dues vies: mitjançant l'extrapolació de les equacions empíriques, operant en condicions similars a les que es volen extrapolar, i amb mètodes experimentals de determinació. Els mètodes que usen les equacions empíriques es basen en la determinació de la relació del coeficient de transferència de matèria amb les propietats fisicoquímiques de les fases, les característiques internes del reactor i les condicions d'operació, que s'ajusten a un conjunt de dades experimentals (Wang *i col.*, 2005). Sovint quan es vol extrapolar l'equació empírica a un altre equip s'obtenen valors que no descriuen el comportament experimental. Hoffmann *i col.* (2007) van estudiar algunes de les correlacions empíriques més utilitzades i van determinar que existien algunes discrepàncies, degudes probablement al procediment experimental de determinació del coeficient de transferència de matèria. Els autors recomanen un mètode estandarditzat de determinació del $K_L a$.

El present treball es basa en la determinació experimental dels coeficients, ja que en estudis previs es va determinar que l'ús d'equacions empíriques no és adequat per aquests tipus de sistemes (Rodríguez, 2009, Dorado *i col.*, 2009). La majoria d'equacions empíriques usades s'han determinat a les condicions d'operació de sistemes d'absorció, amb temps de residència inferiors als que es donen en biofiltració, i cabals de gas i líquid superiors. Així doncs, és necessari determinar experimentalment els coeficients volumètrics en l'equip que es vol estudiar, amb el mateix solut i cabals iguals als que s'usaran al treballar en condicions biòtiques.

Els mètodes experimentals de determinació dels coeficients es poden dividir en dos grups: els mètodes dinàmics i els mètodes estacionaris (Taula 10). Els mètodes dinàmics de determinació del coeficient de transferència de matèria volumètrics usen la resposta del sistema a un canvi en la concentració del gas d'entrada, treballant en condicions no estacionàries, biòtiques o abiòtiques. Són els mètodes més usats actualment (Linek *i col.*, 1987, Gourich *i col.*, 2005, Garcia-Ochoa i Gomez, 2009). Les mesures d'oxigen dissolt es poden realitzar en un sistema amb absorció o desabsorció d'oxigen. Mentre que els mètodes estacionaris es basen en la reacció de l'oxigen amb alguna espècie química, o en condicions biòtiques (Vasconcelos *i col.*, 1997, Pinelli *i col.*, 2010). També existeixen mètodes híbrids que són una combinació entre els dinàmics i els estacionaris (Puskeiler i Weuster-Botz, 2005, Lopez *i col.*, 2006). A la Taula 11 es mostren alguns estudis de transferència d'oxigen, especificant el mètode de determinació del coeficient de transferència de matèria i el hold up.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

Taula 10: Mètodes de determinació dels coeficients de transferència de matèria

Mètode	Nom	Descripció	Referències
Dinàmic	Mètode dinàmic d'absorció Gassing-out (GOM)	Es fa un canvi de menor a major proporció d'oxigen a la fase gas, per exemple passar d'alimentar amb nitrogen a alimentar amb aire o d'aire a oxigen pur.	(Tribe <i>i col.</i> , 1995, Baylar i Ozkan, 2006)
	Mètode dinàmic de desabsorció Gassing-in (GIM)	Es fa un canvi de concentració de major a menor proporció d'oxigen a la fase gas.	(Cramers i Beenackers, 2001, Ozbek i Gayik, 2001)
	Mètode dinàmic de pressió (DPM)	Aquest mètode consisteix en efectuar un canvi sobre la pressió del sistema.	(Linek <i>i col.</i> , 1996)
	Mètode de la doble resposta (DRM)	Es basa en la mesura de la fase gas i la fase líquida alhora.	(Heymes <i>i col.</i> , 2006, Dorado <i>i col.</i> , 2009)
	Mètode químic dinàmic (CDM)	S'addiciona la quantitat necessària de reactiu per tal d'assegurar una concentració d'oxigen de 0, es mesura la concentració de reactiu (normalment sulfit).	Absorció de CO ₂ : (Danckwer i Gillham, 1966) Mètode del sulfit: (Linek <i>i col.</i> , 2005b)
	Mètode dinàmic biòtic (GO-GIM)	Es realitza una parada de l'entrada d'aire, mesurant la concentració d'oxigen dissolt	(Badino <i>i col.</i> , 2001, Guisasola <i>i col.</i> , 2003)
Estacionari	Mètode estacionari discontinu (BMS)	S'afegeix el reactiu al principi de la determinació.	(Márquez <i>i col.</i> , 1994, Pinelli <i>i col.</i> , 2010)
	Mètode estacionari continu (FMS)	Es va afegint el reactiu al llarg de la determinació.	(Havelka <i>i col.</i> , 2000, Lee <i>i col.</i> , 2001)
	Mètode biòtic amb mesura a la fase gas	Es mesura la concentració d'oxigen a l'entrada i a la sortida del reactor	(Tribe <i>i col.</i> , 1995, Badino <i>i col.</i> , 2001)

4.2.1.1. Mètodes dinàmics

Aquests mètodes es basen en la resolució de l'equació que defineix la transferència de matèria (descrita amb l'equació 32), com la diferència entre la concentració a la fase líquida (C_{L,O_2}) respecte la concentració de saturació a les condicions de temperatura, salinitat i pressió del sistema (C_{L,O_2}^*) (mg l^{-1}).

$$\frac{dC_{L,O_2}}{dt} = K_L a \cdot (C_{L,O_2}^* - C_{L,O_2})$$

32

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

a) Mètode dinàmic amb absorció i desabsorció d'oxigen (GOM i GIM)

Aquest és el mètode estàndard recomanat per l'ASCE (*American Society of Civil Engineers*) per calcular el coeficient volumètric en sistemes d'aeració (ASCE, 2007). A continuació es descriuen les dues modalitats, el mètode de determinació dinàmica amb desabsorció (GIM) i absorció d'oxigen (GOM). En aquests mètodes, s'aplica un esglaió de concentració al reactor (ja sia d'absorció o desabsorció d'oxigen) i es mesura la resposta del sistema. A la Figura 29 es mostra la resposta del mètode dinàmic de desabsorció i absorció usant nitrogen i aire. A partir de la resolució analítica de la integral 32, entre els temps de mostreig t_1 i t_2 , es troba l'expressió que permet la determinació del coeficient a partir d'un ajust lineal (equació 33).

$$\ln \frac{C_{L,O_2}^* - C_{L,2,O_2}}{C_{L,O_2}^* - C_{L,1,O_2}} = -K_L a \cdot (t_2 - t_1) \quad 33$$

On C_{L,O_2}^* és la concentració d'oxigen a la saturació (mg l^{-1}), i $C_{L,1,O_2}$ i $C_{L,2,O_2}$ són les concentracions d'oxigen als temps t_1 i t_2 (segons), respectivament (mg l^{-1}).

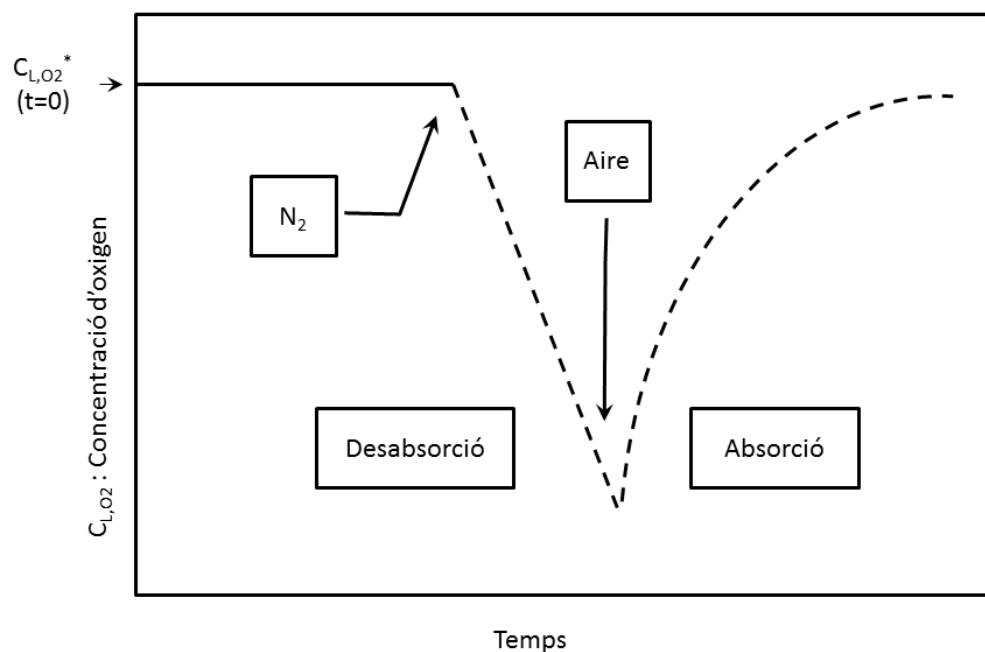


Figura 29: Descripció esquemàtica del mètode dinàmic amb absorció i desabsorció d'oxigen. On C_{L,O_2} : Concentració d'oxigen dissolt i C_{L,O_2}^* : Concentració d'oxigen dissolt a la saturació. Font: Adaptada de Garcia-Ochoa i Gomez (2009).

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

i. **Gassing-in (GIM)**

D'acord amb la Figura 29, es comença l'experiment amb la fase líquida saturada d'oxigen. En aquestes condicions, a $t_1=0$ $C_{L,O_2}=C_{L,O_2}^*$ i per tant al substituir a l'equació 33, la transferència d'oxigen queda definida amb l'equació 34:

$$\ln \frac{C_{L,O_2}^*}{C_{L,O_2}} = -K_L a \cdot t \quad 34$$

Aquest mètode va ser usat per Cramers i Beenackers (2001) emprant Heli, Nitrogen i Argó per tal de desoxigenar la fase líquida.

ii. **Gassing-out (GOM)**

Es comença la determinació amb la fase líquida desoxigenada. En aquestes condicions a $t_1=0$ $C_{L,O_2}=0$, substituint a l'equació 33, la transferència d'oxigen que queda definida d'acord amb l'equació 35:

$$\ln \left(1 - \frac{C_{L,O_2}}{C_{L,O_2}^*} \right) = -K_L a \cdot t \quad 35$$

Baylar i Ozkan (2006) van usar aquest mètode per tal de determinar la transferència d'oxigen en quatre sistemes d'oxigenació diferent, amb un sistema jet-venturi. El seu treball resulta interessant ja que combinen dues mesures de l'oxigen dissolt, una a la sortida del jet-venturi (flux aigua-aire) i l'altre a l'entrada de l'aigua al jet.

b) Mètode dinàmic de pressió (DPM)

El mètode es basa en l'aplicació d'una sobrepressió al sistema que es vol analitzar (20 %). D'aquesta manera s'aconsegueix un canvi simultani en la concentració d'oxigen a tota la fase líquida i, per tant, s'eviten efectes colaterals deguts a la possible mescla no ideal del gas (Linek *i col.*, 1989). Els mateixos autors anys més tard, (Linek *i col.*, 1996) defensen que al usar mètodes més antics com el “*dynamic start-up method*” els resultats es poden veure afectats pel cabal de gas usat, el tipus d'agitació i la mescla no ideal, entre d'altres, mentre que usant el DPM s'assegura que tot el sistema canvia a l'efectuar l'increment de pressió.

c) Mètode de la doble resposta (DRM)

Aquest mètode es basa en la mesura simultània de les concentracions a la fase gas i a la líquida. Presenta com a avantatge la seva simplicitat i poca influència de paràmetres que poden afectar en el cas d'altres tècniques (cabals de gas i de líquid, variació de l'àrea de transferència degut a l'addició de reactius, entre d'altres). A més a més, aquesta tècnica permet realitzar la determinació dels coeficients de transferència de matèria amb el

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

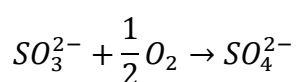
mateix contaminant que es vol eliminar. Tanmateix, s'ha vist que presenta com a limitació la poca variació de la concentració a la fase gas, quan es treballa amb compostos poc solubles a la fase líquida i cabals de gas elevats (Dorado *i col.*, 2009).

d) Mètodes químics dinàmics (CDM)

L'inconvenient d'aquests mètodes és l'efecte que provoca l'addició de sals a la fase aquosa sobre les propietats del líquid, afectant majorment a la coalescència de les bombolles (la coalescència de les bombolles és un indicador de la capacitat de les bombolles d'agrupar-se en bombolles majors). En aquest sentit a l'afegir sals a la fase aquosa es disminueix la coalescència de les bombolles, augmentant el nombre de bombolles i, per tant, l'àrea de transferència, fet que provocarà el sobredimensionat del coeficient. Aquest efecte pot provocar grans errors al calcular el coeficient volumètric en sistemes de bombolleig (Garcia-Ochoa i Gomez, 2009). Addicionalment aquest mètode presenta la problemàtica de que si la reacció a la interfase gas-líquid és més ràpida que la transferència, s'obtingran també valors sobredimensionats del coeficient volumètric (Van't Riet, 1979). Aquests mètodes han estat usats per determinar alhora el coeficient de transferència individual i l'àrea interfacial, usant sulfit (Linek *i col.*, 2005b) i amb absorció de CO₂ en una solució bàsica (Sharma i Danckwerts, 1970). Tanmateix, s'ha determinat que l'àrea de transferència de matèria calculada mitjançant aquest mètode és de l'ordre de 6 a 8 vegades inferior que mitjançant tècniques fotogràfiques (Schumpe i Deckwer, 1980).

i. Mètode del sulfit

Aquest mètode es basa en l'oxidació del sulfit a sulfat amb l'oxigen dissolt a l'aigua (equació 36). La reacció és molt lenta en condicions normals, per aquest motiu s'afegeix un catalitzador de coure (CuSO₄) o cobalt (CoSO₄).



36

Ruchti *i col.* (1985) observaren que quan la transferència de matèria controla el procés la reacció es torna independent de la concentració de cobalt. Les mesures del K_La s'han de realitzar en aquest interval, que es pot determinar gràficament mitjançant la representació del logaritme del coeficient volumètric enfront el logaritme de la concentració de cobalt. Els autors recomanen que per cada muntatge es facin proves a fi de localitzar les concentracions de cobalt que donen un pendent de 0.5 en una representació log(K_La)-log([Co²⁺]). S'ha determinat que la reacció del sulfit pot ser catalitzada per una gran varietat d'ions metàl·lics (per exemple: coure i cobalt), que es poden trobar al sulfit comercial (Linek i Vacek, 1981, Márquez *i col.*, 1994).

Existeixen variants del mètode del sulfit per tal de solucionar les problemàtiques detectades. Gillot *i col.* (2005) van determinar el coeficient volumètric amb un mètode que consisteix en l'oxidació amb el sulfit en excés, fent mesures de l'oxigen a la fase gas

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

de sortida. Els autors comenten que per a concentracions de sulfat > de 1 g l⁻¹, l'addició de petites quantitats de cobalt (fins i tot per valors de 0.75 mg l⁻¹), augmenta la transferència d'oxigen. En aquestes condicions la reacció a la interfase és més ràpida que la transferència de matèria i, per tant, no es pot calcular el coeficient. Es proposa no addicionar catalitzador per tal d'evitar la sobredimensió del coeficient.

ii. Absorció de CO₂

Aquest mètode va ser proposat per Danckwerts i Gillham (1966), i consisteix en l'absorció del diòxid de carboni en una solució alcalina (pH>10). Aquesta tècnica presenta el mateix problema que el mètode del sulfat. El fet d'afegir un solut (NaOH) a l'aigua canvia la coalescència de les bombolles, de tal manera que afecta a la transferència de matèria. Tanmateix, en aquest cas la cinètica és més controlable (Van't Riet, 1979).

e) Mètode dinàmic biòtic (GO-GIM)

Aquest mètode es basa en la mesura de la concentració d'oxigen dissolt operant en les condicions normals d'operació el bioreactor d'estudi. Amb la biomassa aclimatada, s'atura l'entrada d'aire al sistema, de tal manera que es provoca un descens de la concentració d'oxigen dissolt deguda al consum propi dels microorganismes. En aquestes condicions el consum d'oxigen queda definit d'acord amb l'equació 37:

$$\frac{dC_{L,O_2}}{dt} = -q_{O_2} \cdot X \quad 37$$

On q_{O_2} és el consum d'oxigen per part dels microorganismes (mmol O₂ g⁻¹ biomassa s⁻¹), i X és la concentració de biomassa al bioreactor al temps que es fa la determinació (kg biomassa m⁻³ bioreactor). L'entrada d'aire s'inicia abans d'arribar a concentracions inferiors a la concentració crítica, ja que el procés biològic es podria veure afectat. De les mesures d'oxigen dissolt en aquest tram, se'n pot deduir el coeficient de transferència de matèria a partir de l'equació 38, amb el consum d'oxigen trobat amb l'equació 37 i els valors de la concentració d'oxigen dissolt enfront el temps.

$$q_{O_2} \cdot X \cdot \Delta t + \Delta C_{L,O_2} = K_L a \int_{t_1}^{t_2} (C_{L,O_2}^* - C_{L,O_2}) \cdot dt \quad 38$$

On t_1 és el temps al que es reinicia l'oxigenació i t_2 és el temps final d'experimentació (s). Aquest mètode es veu significativament afectat pel temps de resposta del sensor i cal, per tant, tenir-lo en compte. D'altra banda, s'ha de realitzar en condicions d'oxigenació llunyanes a la concentració crítica, d'altre manera la determinació del consum d'oxigen per part dels microorganismes podria no ser representativa (Tribe *i col.*, 1995).

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

4.2.1.2. Mètodes estacionaris

a) Mètode estacionari discontinu (BSM)

És una variant dels mètodes químics, però en aquest cas s'afegeix el reactiu (i el catalitzador) al principi de l'experiment. Aquesta es la problemàtica essencial del mètode, ja que s'inhibeix la coalescència de les bombolles (Pinelli *i col.*, 2010). Aquest mètode s'ha de realitzar amb les següents condicions: per una banda, la reacció a la interfase gas-líquid ha de ser prou lenta, per tal de no augmentar el coeficient volumètric, i per l'altra, la reacció al sí del líquid a de ser ràpida per assegurar concentracions baixes d'oxigen (Ruchti *i col.*, 1985). L'ús d'hidrazina catalitzada amb un complex amoniacal de coure és interessant ja que el producte de la reacció és nitrogen gas, que no afecta a la coalescència de les bombolles (Márquez *i col.*, 1994).

Per altre banda, Puskeiler i Weuster-Botz (2005) usen una variant dels mètodes del sulfit estacionari i dinàmic (anomenat mètode combinat del sulfit), en condicions d'operació estacionàries. En aquest mètode s'utilitzen concentracions elevades de catalitzador $> 10^{-3}$ M i concentracions petites de sulfit. Amb això s'evita el sobredimensionat del K_{La} i els efectes negatius de les impureses metàl·liques presents al sulfit.

b) Mètode estacionari continu (FMS)

Afegint el reactiu de forma continua a la fase líquida es soluciona parcialment el problema d'inhibició de la coalescència. Havelka *i col.* (2000) determinaren que amb el mètode dinàmic químic usant sulfit i el FMS els resultats, quant a l'absorció d'oxigen, eren similars. Tot i que aquest mètode ha estat classificat com a estacionari el volum varia amb el temps, per tant es podria descriure com a semi-estacionari.

c) Mètode estacionari biòtic

Aquest mètode es basa en la realització d'un balanç d'oxigen a la fase gas, amb el bioreactor operant amb en condicions biòtiques. Degut a la presència de microorganismes es dona consum d'oxigen de la fase gas, i per tant, si es realitzen mesures d'oxigen a la fase gas a l'entrada i a la sortida del bioreactor, es pot determinar el consum d'oxigen per part del procés. Aquest mètode presenta algunes limitacions, per exemple, és necessari assegurar que la fase gas està completament mesclada (Van't Riet, 1979), i que la diferència de concentració entre l'entrada i la sortida és significativa per tal de poder realitzar el balanç (Badino *i col.*, 2001).

4.2.1.3. Comparació dels mètodes

Amb els mètodes químics es pot alterar l'àrea de transferència a l'afegir els reactius al líquid, ja que al variar la coalescència de les bombolles es pot modificar la velocitat de transferència de matèria. El DPM i el GIM són els mètodes de mesura que asseguren que no es canvia el diàmetre de bombolla, el hold up del gas ni el cabal de líquid. Els mètodes dinàmics són molt dependents del temps de resposta del sensor, mentre que els mètodes

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

estacionaris són independents d'aquest factor (Pinelli *i col.*, 2010). En cas de que el temps de resposta del sensor sigui superior a $1/K_L a$ caldrà tenir-lo present al determinar el coeficient de transferència de matèria (Van't Riet, 1979). El mètode més abastament usat per determinar el temps de resposta dels sensors fou descrit per (Vandu i Krishna, 2004) descrit al capítol 4.3.4.3.

Els treballs publicats fins al moment indiquen que falta consistència en la determinació dels paràmetres que descriuen la transferència de matèria interfacial. Tot i que s'han publicat gran varietat de mètodes, no existeix un mètode universal per calcular els coeficients. S'ha demostrat que alguns d'aquests mètodes donen resultats incorrectes, com és el cas del mètode del sulfid, del qual alguns estudis demostren que les impureses presents a l'aigua o al mateix reactiu afecten en gran mesura al resultat (Linek i Vacek, 1981). Al determinar els coeficients de transferència de matèria, cal tenir present, que tant el coeficient com l'àrea de transferència es poden veure afectats per varis motius, entre d'altres, per la velocitat superficial del gas o les propietats de la fase líquida (força iònica, tensió superficial i viscositat) (Van't Riet, 1979). En aquest sentit, els mètodes biòtics presenten com a avantatge principal que es realitza la determinació en les mateixes condicions en les quals es vol determinar el coeficient, en presència dels subproductes generats pel procés de degradació (sals, polisacàrids i pH, entre d'altres).

4.2.2. Determinació del hold up

El hold up fraccionat del gas (φ_G , adimensional) indica la quantitat d'aire que hi ha respecte la quantitat de líquid. La importància d'aquest paràmetre rau en que està relacionat amb el temps de residència del gas. En general, a l'augmentar el hold up augmenta la transferència d'oxigen (Leung *i col.*, 2006). Aquest paràmetre ha estat àmpliament usat per a la obtenció d'equacions empíriques que relacionen el seu valor amb el consum d'energia (Arunagiri *i col.*, 2008). El hold up depèn en gran mesura de les condicions d'operació, com ara les propietats del líquid (viscositat, tensió superficial i densitat) (Akita i Yoshida, 1973) i la pressió de treball (Mandal *i col.*, 2005). Existeixen varis mètodes de determinació experimental del hold up, els quals es descriuen a continuació.

a) Mètode dels cabals

Aquest mètode considera que el hold up (φ_G) es pot calcular mitjançant els cabals de la fase gas i la fase líquida i, per tant, és usat per sistemes on tant la fase aquosa com la fase gas estiguin circulant. Per exemple per calcular el hold up quan es treballa amb un ejector (Cramers i Beenackers, 2001, Elgozali *i col.*, 2002) (equació 39).

$$\varphi_G = \frac{F_G}{F_G + F_L} \quad 39$$

On F_G i F_L són els cabals de gas i de líquid respectivament ($m^3 s^{-1}$).

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

b) Mètode de les pressions

Per tal de mesurar el hold up també es pot aplicar el mètode de les pressions, que consisteix en mesurar la pressió entre dos punts d'un ejector i aplicar la següent equació (Balamurugan *i col.*, 2008). Aquest mètode parteix de la base que la diferència de pressió al fluid entre els dos punts de mesura és funció de la distància entre aquests punts, la densitat de la mescla ($\rho_L(1-\varphi_G)$) i la gravetat (g) (equació 40).

$$\Delta P = (\rho_L \cdot (1 - \varphi_G) + \rho_G \cdot \varphi_G) \cdot g \cdot \Delta h_m \quad 40$$

On φ_G és hold up fraccionat del gas, ΔP és la pressió diferencial entre els punts de mesura (Pa), ρ_L i ρ_G són les densitats del líquid i del gas, respectivament (kg m^{-3}), g és l'acceleració deguda a la gravetat (m s^{-2}) i Δh_m és la diferència d'altura entre els punts de mesura (m).

c) Mètode de les altures

Tanmateix quan es treballa amb altres sistemes de contacte gas-líquid, com poden ser les columnes de bombolleig, cal aplicar altres tècniques per tal de mesurar el hold up (equació 41).

$$\varphi_G = \frac{\Delta h}{\Delta h_m} \quad 41$$

On Δh_m es la distància entre les dues preses de pressió (m), i Δh és la diferencia del nivell del líquid al manòmetre (m) (Havelka *i col.*, 1997).

d) Mètode del desplaçament del líquid

Aquest mètode és molt similar a l'anterior, però en aquest cas s'efectuen mesures amb aire i sense aire al sistema (Arunagiri *i col.*, 2008) (equació 42).

$$\varphi_G = \frac{h_{L,G} - h_L}{h_{L,G}} \quad 42$$

On $h_{L,G}$ és l'altura a la columna quan hi ha líquid i gas (m), i h_L és l'altura quan sols hi ha líquid (m).

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

e) Mètode de l'expansió

Un mètode de determinació del hold up, molt similar al mètode del desplaçament del líquid, és el mètode de l'expansió, que es basa en la determinació dels volums de les fases a partir de l'altura d'acord amb l'equació 43:

$$\varphi_G = \frac{V_G}{V_G + V_L} \quad 43$$

On V_G i V_L són els volums ocupats per la fase gas i la líquida, respectivament (m^3).

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

Taula 11: Tipus de muntatge experimental, cabals de líquid i de gas usats per varis autors en referència a la determinació del coeficient de transferència de matèria i el hold up.

Autor (any)	Tipus	F_L ($m^3 s^{-1}$)	F_G ($m^3 s^{-1}$)	Mètode de determinació del K_{La}	K_{La} (s^{-1})	Mètode de determinació del hold up	Hold up (-)
Kundu i col. (1995)	Jet venturi aigües avall	$0.07-0.34 \cdot 10^{-3}$	$0.16-360 \cdot 10^{-6}$	-	-	Altures	
Zahradník i col. (1997)	Venturi aigües amunt	$(5,55-20,00) \cdot 10^{-4}$	$(2,78-50,83) \cdot 10^{-4}$	-	-	Mètode del desplaçament del líquid	0.025-0.25
Havelka i col. (2000)	Venturi aigües amunt	10^{-3}	$u_G = 50-250 m s^{-1}$	Columna: DPM Ejector: CSM	Columna: 0.03-0.174 Ejector: 3.71-7.26	Desplaçament del líquid	0.15-0.4
Cramers i Beenackers (2001)	Ejector aigües avall	$F_G/F_L = 0.25-1.5$	GIM	0.75-2.25	Cabals	0.14-0.52	
Evans i col. (2001)	Jet venturi aigües avall	$u_L = 0.1-0.183 m s^{-1}$	$u_G = 0.1-0.42 m s^{-1}$	CDM Absorció CO_2 amb catalitzador de $NaClO$	0.1-0.5	Altures	0.1-0.2
Elgozali i col. (2002)	Venturi Aigües amunt	$1.0-2.4 \cdot 10^{-3}$	$0.1-6 \cdot 10^{-3}$	GOM	1.25-9.00	Ejector → Cabals Columna → Desplaçament del líquid	-
Fadavi i Chisti (2005)	Ejector aigües amunt	$0-5.55 \cdot 10^{-3}$	$u_G = 0.01-0.04 m s^{-1}$	GOM	0.01-0.065	Expansió	0.02-0.135
Sotiriadis i col. (2005)	Aspersió aigües avall	$u_L = 0.95 i 1.57 m s^{-1}$	$u_G = 0.0043, 0.0185, 0.072 i 0.102 m s^{-1}$	GOM	0.01-0.06	-	-
Gourich i col. (2007)	Emulsair, venturi d'aigües avall	$4.0-8.0 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4} - 2.5 \cdot 10^{-5}$	GOM.	0.015-0.1	Mètode dels cabals	
Arunagiri i col. (2008)	Venturi aigües amunt	$u_L = 0.08-0.38 m s^{-1}$	$87-172 \cdot 10^{-6}$	-	-	Desplaçament del líquid	0.20-0.64
Cachaza i col. (2008)	Plat perforat amunt	$u_L = 0 m s^{-1}$	$u_G = 2.4-21.3 \cdot 10^{-3} m s^{-1}$	GOM	$1.0-30 \cdot 10^{-3}$	Pressions	0.003-0.048

4.3. Materials i mètodes

4.3.1. Experiments realitzats

S'han realitzat experiments amb tres tipus d'equips intensius d'aeració comercials: un difusor de membrana, un ejector venturi i un jet venturi, en condicions d'operació similars a les habituals en biofiltració (Figura 30). En aquest estudi s'avaluen els paràmetres que afecten al sistema de transferència d'oxigen, en les condicions pròpies de la biofiltració (pressió lleugerament superior a l'atmosfèrica i concentració de sals), i quines millores pot suposar la injecció directa d'oxigen i l'ús d'un vector de transferència.

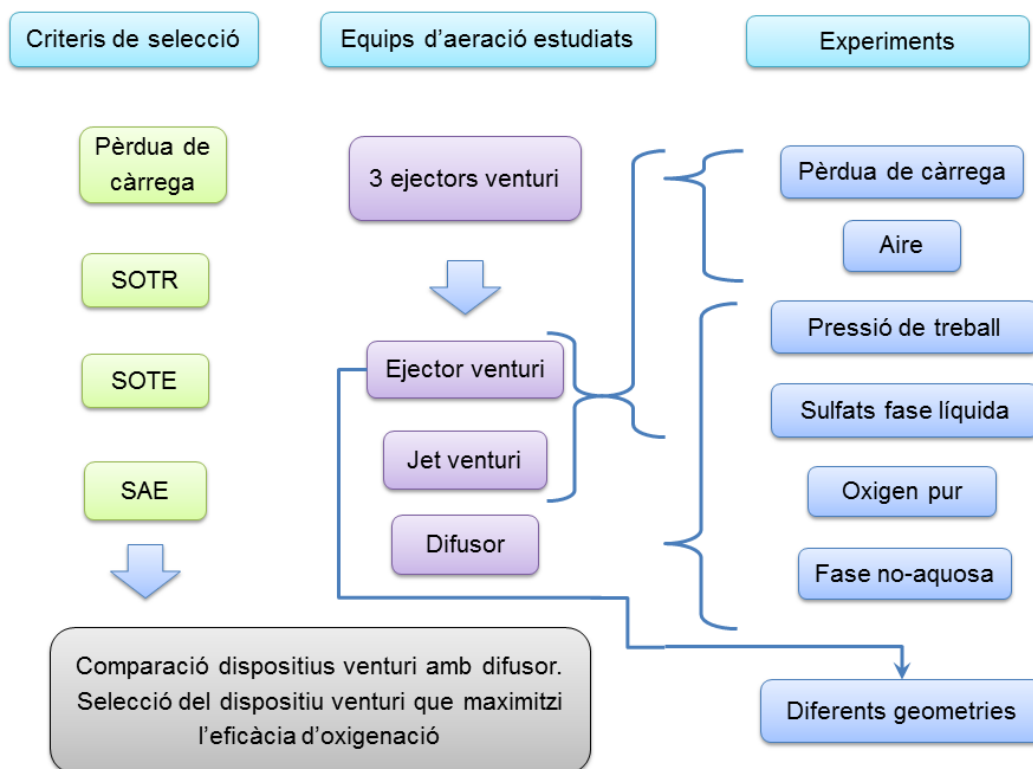


Figura 30: Esquema dels experiments realitzats amb el muntatge experimental.

En la primera part de la recerca s'ha seleccionat un ejector venturi d'entre tres models comercials. Aquesta selecció es realitzà en funció dels resultats obtinguts a l'operar amb diferents cabals d'aire i efectuant mesures de la pèrdua de càrrega provocada pels equips. Un cop feta la selecció de l'ejector venturi que oferia els millors resultats, s'han realitzat experiments per determinar quin efecte té la configuració geomètrica sobre la transferència d'oxigen. A partir d'aquest punt es s'han realitzat la resta d'experiments de comparació, detallats a la Figura 30. En aquest sentit s'estudià el comportament del difusor, l'ejector venturi seleccionat i el jet venturi al treballar amb diferents cabals d'aire, a una pressió superior a l'atmosfèrica i amb un sulfat a la fase líquida (condicions habituals en biofiltració). La comparació es realitzà mitjançant els paràmetres descrits al capítol 4.3.5. Amb els dispositius venturi es mesurà addicionalment el comportament de

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

la pèrdua de càrrega. Els resultats obtinguts amb el difusor han de servir per efectuar la comparació, d'un dispositiu àmpliament usat en aeració, amb els dispositius venturi.

Adicionalment es van realitzar experiments amb el difusor per tal d'avaluar la viabilitat de l'ús d'oxigen pur enlloc d'aire. Finalment s'estudià si l'ús d'un vector de transferència sòlid representa una millora en la transferència d'oxigen.

4.3.2. Descripció del muntatge experimental

La planta pilot on s'han efectuat els experiments de transferència d'oxigen es va dissenyar amb l'objectiu de poder testear diferents dispositius, tals com ejectors tipus venturi i difusors. A la Figura 31 es mostra l'esquema de la planta pilot usada per a realitzar els experiments. La instal·lació consisteix en un tub de polietilè de 1" de diàmetre i altura variable de 0.9-1.5 m que unit a un dipòsit de separació de 0.50 m de diàmetre i 1 m d'altura, amb un volum de 187 l. El tub de baixada sobresurt 0.90 m per la part superior del dipòsit, els 0.45 m restants queden dins el tanc. El muntatge permet provar dues altures a la part superior (0.60 i 0.9 m) i tres a la part inferior (0.30, 0.45 i 0.60 m). L'ejector venturi o el jet venturi van connectats a la part superior del tub. Per tal de recircular l'aigua, (fluid primari del venturi) des del dipòsit de separació fins a l'entrada del venturi, s'usa una bomba centrífuga amb variador de freqüència (Kripsol, CPS 10-Multinox 120/60 de 1.2 cv) que permet treballar en un rang de pressions de 1-8 bar a l'entrada del dispositiu venturi. La mesura del cabal d'aigua de recirculació es realitza amb un rotàmetre d'àrea variable (Key Instruments, 5L61) que presenta un rang de 5-75 l min⁻¹ (d'aigua a 1 bar i 20⁰C), amb una precisió del 2 % del rang. S'ha instal·lat un dipòsit d'expansió de 15 l de volum a la descàrrega de la bomba, per tal que la bomba no pateixi cops de pressió. El transductor de pressió de la bomba està situat abans del dispositiu venturi. El muntatge consta d'un nivell visual, que permet mesurar el volum de líquid al dipòsit i efectuar les mesures per determinar el hold up del gas en els experiments amb el difusor.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

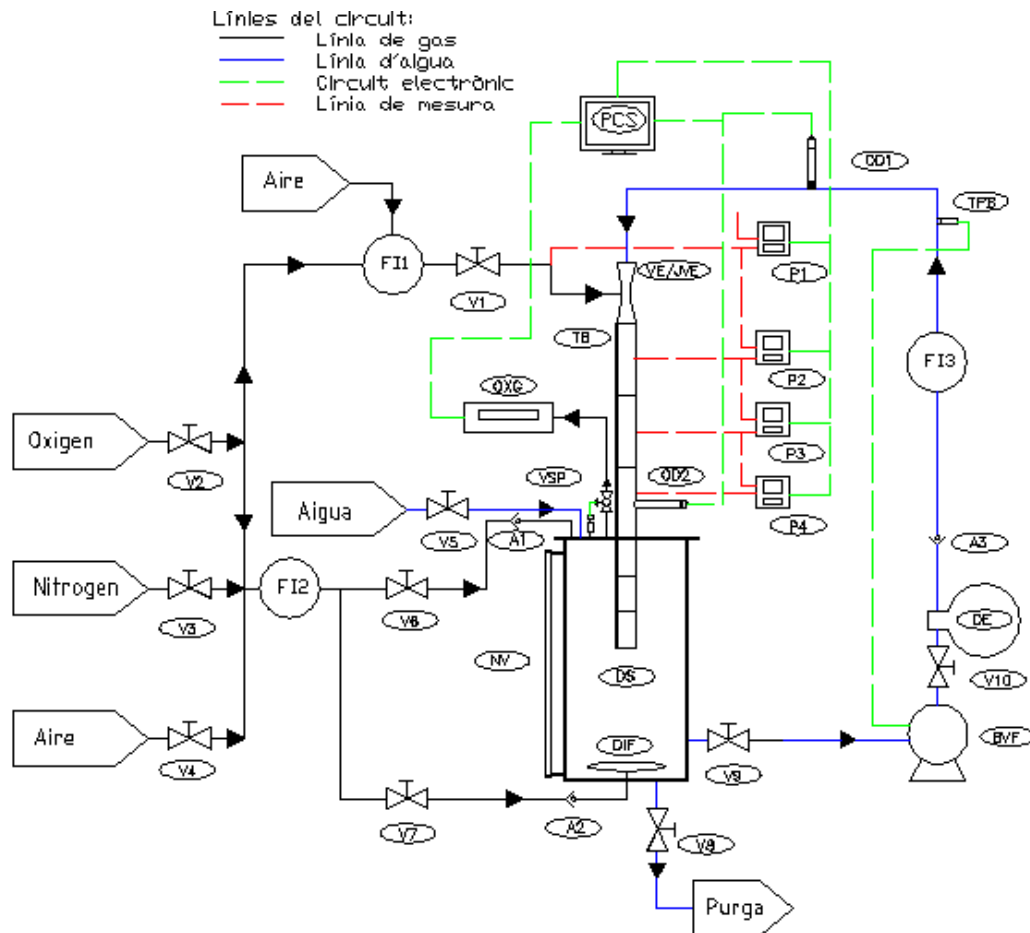


Figura 31: Planta pilot per l'estudi de la transferència d'oxigen. On BVF: Bomba amb variador de freqüència, DE: Dipòsit d'expansió, DIF: Difusor, DS: Dipòsit de separació, VE / JVE : Ejector venturi /Jet venturi, F11-F12: Rotàmetres de gas, F13: Rotàmetre d'aigua, NV: Nivell visual, OD1 i OD2: Sondes d'oxigen dissolt, TB: Tub de baixada, TPB: Transductor de pressió, VSP: Vàlvula de seguretat, PCS: Ordinador, V1-V10: Vàlvules manuals, A1-A3: Vàlvules antiretorn, OXG: Mesurador d'oxigen a la fase gas i P1-P4: Mesuradors de pressió diferencial.

S'usen tres models comercials d'ejectors venturi (Mazzei, 878-2, 885X-2 i 978-2) per tal de determinar quin d'ells ofereix millors resultats de transferència d'oxigen. Aquests dispositius presenten diferents mides internes (Figura 32 i Taula 12). Els models 878-2, 885X-2 i 978-2 s'anomenaran ejectors 1,2 i 3, respectivament, a la resta del document. Els tres ejectors provats es diferencien bàsicament en el volum de la cambra de mescla i el de la zona convergent, mentre que el volum total del equip és molt similar ($3.72 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$). També s'ha estudiat l'ús d'un jet venturi (Tecnum, model n^o2), descrit a la Figura 33 i a la Taula 13. La mesura del gas aspirat mitjançant els dispositius venturi es realitza amb un rotàmetre d'àrea variable (Key-instruments, FR400) que presenta un rang de mesura de $4\text{-}50 \text{ Nl min}^{-1}$, amb una precisió del 3 % del rang.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

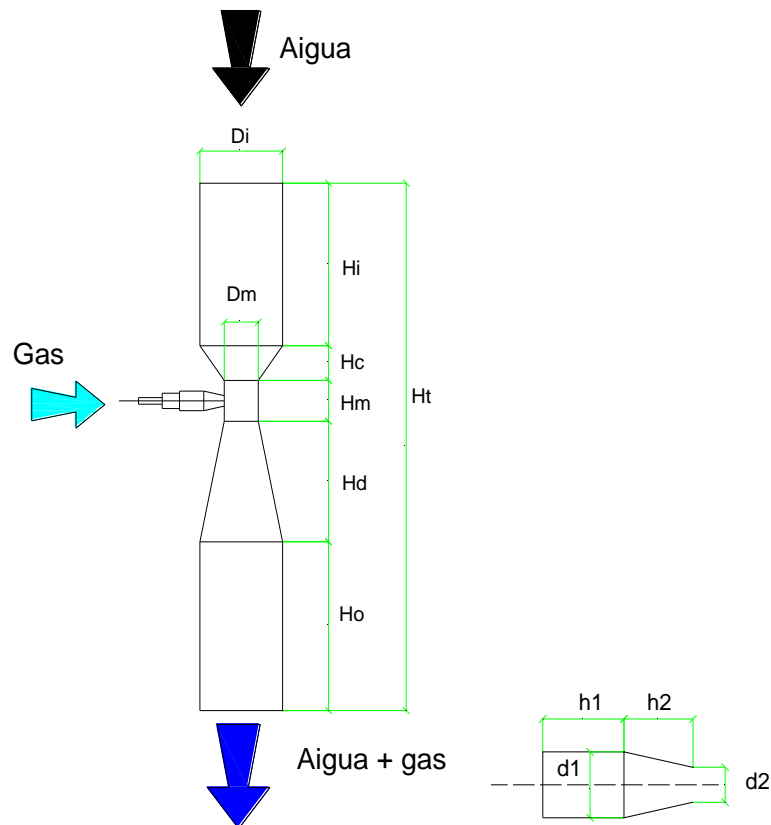
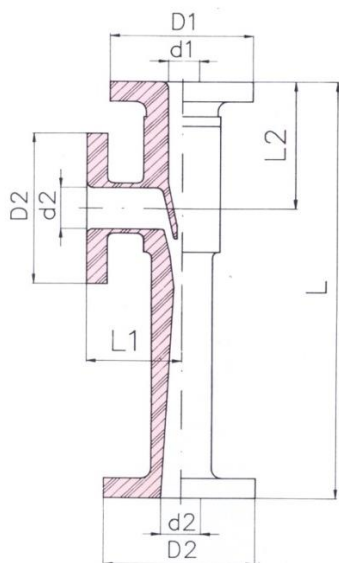


Figura 32: Detall de l'ejector i l'entrada d'aire amb la notació de les mides

Taula 12: Mides dels ejectors emprats

Mides segons el tipus d'ejector (mm)			
	Ejector		
Mesura	1	2	3
d1	17.078	17.062	17.049
d2	15.019	14.960	15.004
Di	25.400	25.400	25.400
Dm	6.503	6.950	6.858
H0	86.240	86.310	86.290
h1	29.817	30.178	30.651
h2	10.573	13.270	11.967
Hc	10.387	9.737	10.841
Hd	40.251	38.381	40.304
Hi	73.948	74.673	74.146
Hm	13.262	15.428	12.357
Ht	224.088	224.529	223.938

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració



Taula 13: Mesures internes del jet venturi en mm

Part	Mesura (mm)
d1 (DN)	20
d2 (DN)	25
D1	105
D2	115
L	265
L1	75
L2	96

Figura 33: Mides internes del jet venturi

El difusor de membrana (Oms-Saccede, Roeflex-roediger) amb 0.31 m de diàmetre es troba situat a la part inferior del dipòsit de separació. Presenta un rendiment teòric (proporcionat pel fabricant) d'oxigenació de $4.5 \text{ kg O}_2 \text{ kW}^{-1}\text{h}^{-1}$ en aigua neta i $3.0 \text{ kg O}_2 \text{ kW}^{-1}\text{h}^{-1}$ en aigua residual. El cabal de gas subministrat al difusor es controla amb un rotàmetre d'àrea variable (Tecfluid) amb un rang de mesura $15\text{-}120 \text{ Nl min}^{-1}$, amb una precisió del 4 % del rang.

Per a mesurar l'oxigen dissolt s'han usat dos sensors galvànics de membrana amb compensació de la temperatura (WTW, Cellox 325). El rang de mesura és de $0\text{-}50 \text{ mg l}^{-1} \text{ O}_2$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) i el de temperatura de $0\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C}$. Al llarg dels experiments amb els dispositius venturi s'ha mesurat l'OD a la sortida del dipòsit i a la sortida de la columna. En el cas dels experiments amb el difusor s'ha realitzat una sola mesura a la recirculació.

S'ha mesurat la pèrdua de càrrega provocada pels dispositius venturi al llarg del tub de baixada (Figura 34), als punts **a**, **b**, **c** i **d** de mostreig amb sensors de pressió diferencial (Foxboro, IDP10-T22C11E) amb un rang de treball de -0.5 a 0.5 bar relatius i una precisió de 0.1 %. Per evitar l'entrada d'aigua al sensor de pressió es va col·locar un separador de gotes abans de cada sensor.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

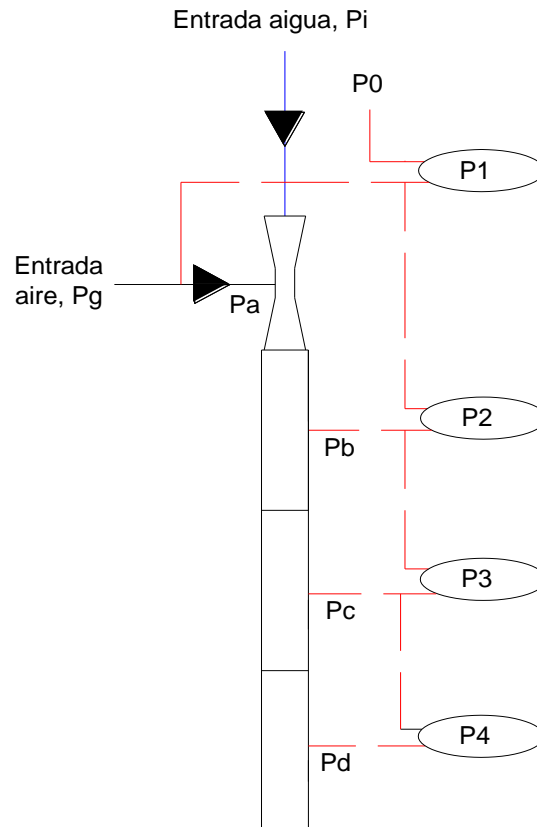


Figura 34: Pressions diferencials mesurades al tub de baixada. On P_i és la pressió absoluta de l'aigua a l'entrada del venturi, P_0 és la pressió atmosfèrica, P_g és la pressió del gas al rotàmetre, P_a , P_b , P_c i P_d són les pressions relatives als diferents punts de mesura del tub de baixada, i P_1 , P_2 , P_3 i P_4 són les pressions absolutes al tub de baixada.

Les pressions absolutes queden definides d'acord amb les equacions 44-47, en funció de les pressions diferencials mesurades:

$$P_1 = P_a - P_0 \quad 44$$

$$P_2 = P_b - P_a \quad 45$$

$$P_3 = P_c - P_b \quad 46$$

$$P_4 = P_d - P_c \quad 47$$

On P_0 és la pressió atmosfèrica, P_i és la pressió de l'aigua a l'entrada del venturi i P_g és la pressió del gas al rotàmetre.

Pels experiments amb pressió superior a l'atmosfèrica a l'interior del dipòsit s'ha usat un pressòstat (SMC, ZSE40/ISE40), connectat a una vàlvula de seguretat que permet

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

l'evacuació de la sobrepressió del sistema. La Figura 35 mostra una fotografia del muntatge experimental, indicant els principals elements que el componen.

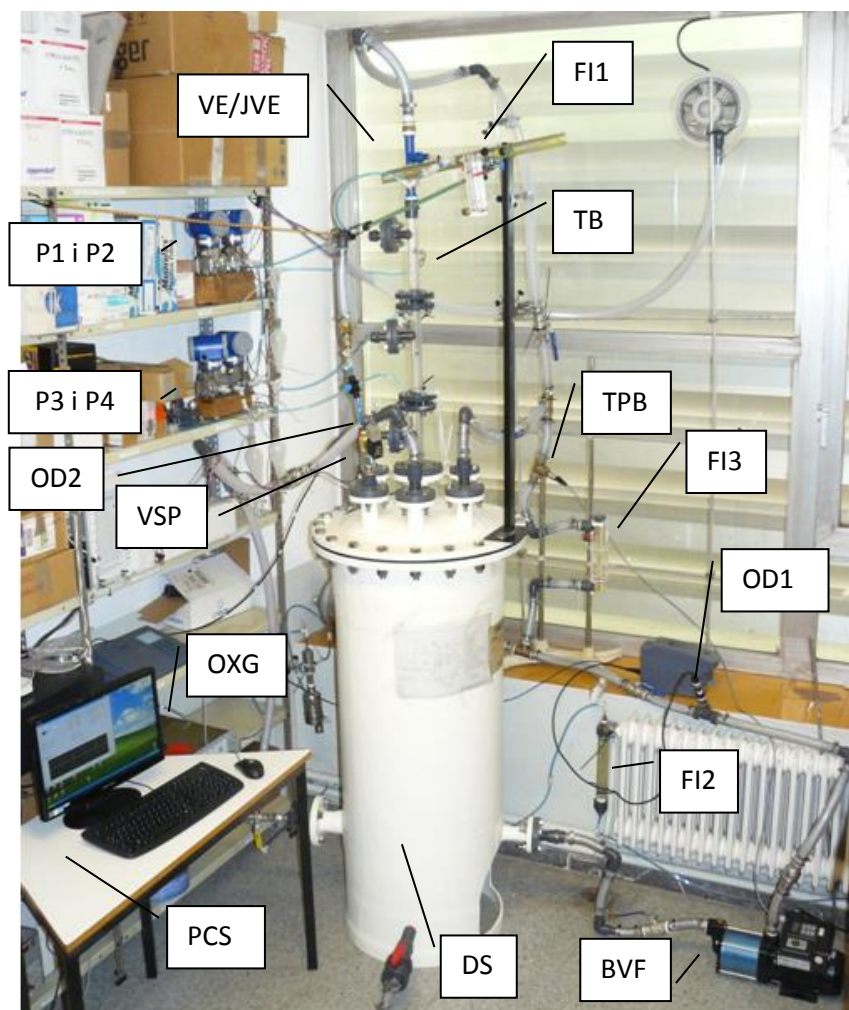


Figura 35: Fotografia del muntatge experimental. On BVF: Bomba amb variador de freqüència, DS: Dipòsit de separació, VE / JVE : Ejector venturi /Jet venturi, FI1-FI2: Rotàmetres de gas, FI3: Rotàmetre d'aigua, OD1 i OD2: Sondes d'oxigen dissolt, TB: Tub de baixada, TPB: Transductor de pressió, VSP: Vàlvula de seguretat, PCS: Ordinador, OXG: Mesurador d'oxigen a la fase gas i P1-P4: Mesuradors de pressió diferencial.

Per tal de desoxigenar l'aigua del dipòsit abans de cada experiment s'usa nitrogen (Linde, 99.999 % de puresa) subministrat amb el difusor. Per assegurar que al començar un experiment no queda nitrogen a la fase gas de l'espai de cap del dipòsit, s'ha determinat experimentalment el temps de buidat, mitjançant mesures d'oxigen a la fase gas, usant un espectròmetre infraroig no dispersiu (Sick Maihak, S 710), S'ha usat oxigen (Abelló Linde, 99.95 % de puresa) en els experiments de subministrament d'oxigen pur, i sulfat de sodi (Scharlab, 99 %) pels experiments amb sulfat a la fase líquida. Com a fase no aquosa s'ha usat Desmopan[®] (Bayer, DP9370A), que està format per cilindres de 3×3 mm, de polièter de tetrametilè.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

4.3.3. Sistema d'adquisició de dades pel muntatge de transferència d'oxigen

Els cabals de gas i aigua s'han enregistrat manualment, efectuant una mesura visual amb els rotàmetres, igual que la pressió subministrada per la bomba d'aigua, que és subministrada pel transductor de pressió de la bomba. Pel que fa a la pèrdua de càrrega al llarg del tub de baixada, l'oxigen dissolt i en fase gas s'han adquirit de forma automàtica (Taula 14).

Taula 14: Variables mesurades amb el muntatge experimental.

Variables mesurades	Equip	Model	Adquisició	Rang de mesura		Unitats
Pèrdua de càrrega	Sensor de pressió	Foxboro IDP10-T22C11E	Automàtica	-0.5	0.5	bar
Oxigen dissolt	Sonda OD	CellOX 325	Automàtica	0	50	mg l ⁻¹
Cabal de gas per als dispositius venturi	Rotàmetre	Flo-rite de Key Instruments FR400	Normal (visual)	4	50	l min ⁻¹
Cabal de gas per al difusor	Rotàmetre	Tecfluid	Normal (visual)	15	120	l min ⁻¹
Cabal de líquid	Rotàmetre	Key Instruments Model 5L61	Normal (visual)	5	75	l min ⁻¹
Pressió d'entrada	Transductor de pressió de la bomba	-	Normal (visual)	1	10	bar
Oxigen fase gas	Mesurador O ₂	Maihak Sick S 710	Automàtica	0	25	% v/v O ₂

Per tal de realitzar l'adquisició de dades del muntatge de transferència d'oxigen s'ha desenvolupat un sistema SCADA, dissenyat *ad hoc* en col·laboració amb el Departament de Disseny i Programació de Sistemes Electrònics de la EPSEM. A la Figura 36 es mostra un esquema del sistema per adquirir les variables on-line del muntatge de transferència d'oxigen. El sistema d'adquisició de dades fou programat mitjançant Labwindows.

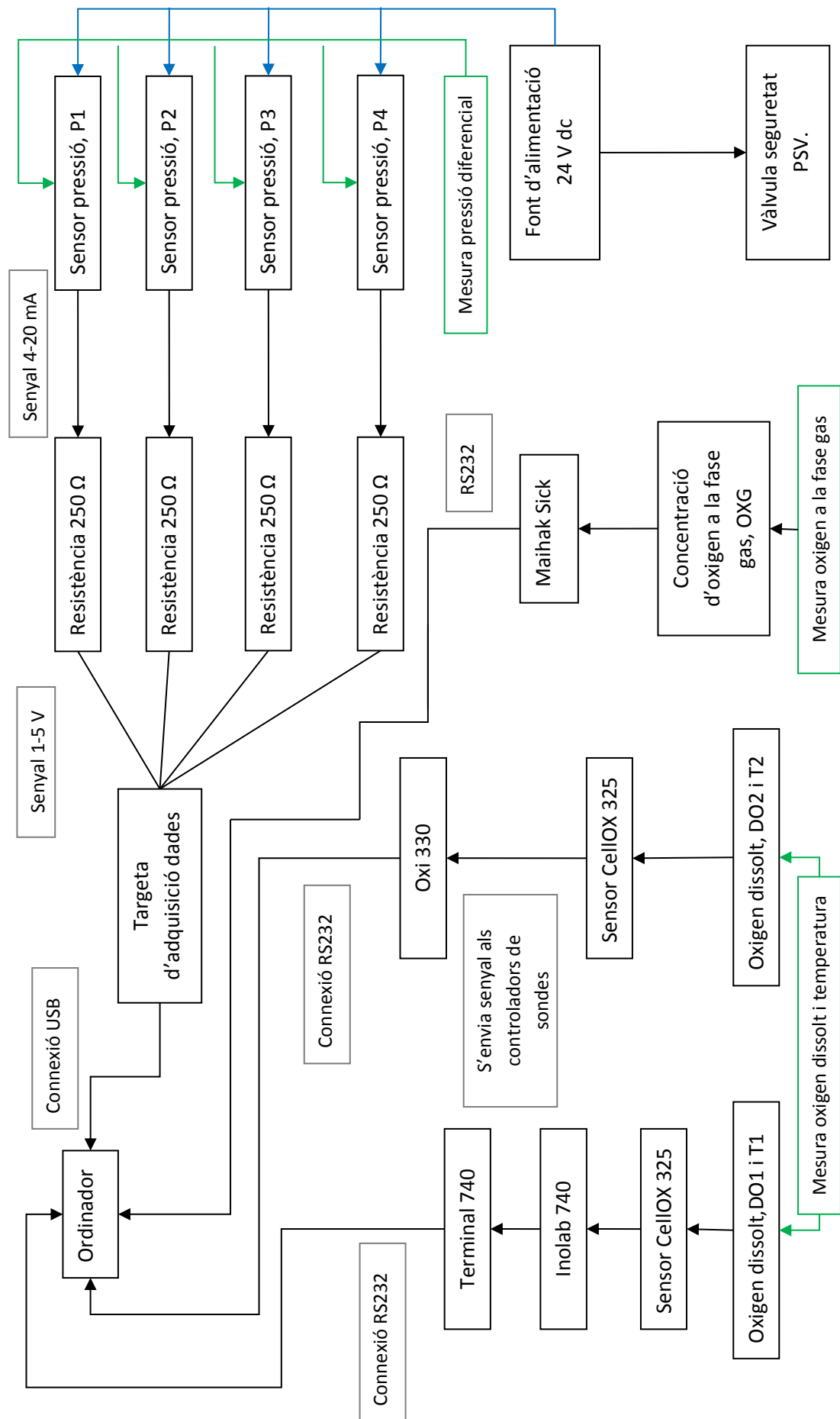
4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

Per realitzar l'adquisició de la pressió mitjançant els sensors Foxboro IDP10-T22C11E, s'ha convertit el senyal d'intensitat (4-20 mA) en voltatge (1-5 V) amb una resistència de 250 Ω amb una tolerància de 0.1 %. Els senyals dels quatre sensors de pressió són enviats a una targeta d'adquisició de dades de National Instruments (NI USB-6221), connectada a l'ordinador mitjançant una connexió USB. Aquests equips requereixen una alimentació de 24 V dc (OMRON S8VS-03024).

L'adquisició de la concentració d'oxigen dissolt amb les sondes Cellox 325, es realitza de forma diferent per la OD1 i la OD2 (mesura de l'oxigen dissolt a l'entrada i a la sortida del tub de baixada, respectivament) (Figura 36). La sonda OD1 està connectada a un controlador de sondes (WTW, inolab 740 i terminal 740) per transferir les dades a l'ordinador, mentre que la sonda OD2 està connectada a un mesurador d'oxigen dissolt (WTW, oxi 330). Aquests equips envien les dades mitjançant una connexió RS232.

L'enviament de la mesura de la concentració d'oxigen a la fase gas (Sick Maihak, S 710) a l'ordinador es realitza mitjançant una connexió RS232. La connexió RS232 no és estàndard per connectar al PC, per aquest motiu s'han usat convertidors RS232 a USB. Cal tenir en compte que la connexió RS232 és més lenta a l'hora de transferir les dades.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració



4.3.4. Determinació del coeficient de transferència de matèria

Com s'ha vist a l'apartat 2.3.1 existeixen una gran varietat de mètodes de determinació dels coeficients de transferència de massa. A la vista de les diferents problemàtiques citades, en aquest treball s'ha escollit un mètode dinàmic basat en la norma ASCE/EWRI 2-06, (ASCE, 2007), que consisteix en realitzar un balanç de matèria en condicions no estacionàries (equació 32) seguint el mètode GOM (mètode dinàmic d'absorció). Amb aquest mètode no es varia al hold up del gas ni al diàmetre de bombolla.

4.3.4.1. Dispositius venturi

Per tal de calcular el coeficient de transferència de matèria usant els dispositius venturi s'han efectuat les següents consideracions:

- La transferència de matèria té lloc a l'ejector i al tub de baixada.
- Al tub de recirculació és considera que no hi ha transferència.
- El dipòsit es comporta com un RCTA.

Per tant es realitza un balanç de matèria al conjunt venturi-tub de baixada, considerant que la concentració d'oxigen a la sortida del dipòsit és igual a la d'entrada a la columna, C_{L,in,O_2} , i que la concentració d'entrada al dipòsit és la mateixa que a la sortida de la columna C_{L,out,O_2} (Figura 37-a). En general, en els estudis de transferència d'oxigen trobats a la literatura, es suposa que la concentració d'oxigen dissolt al dipòsit es constant al llarg dels experiments: aquesta afirmació es basa en el fet que el temps de residència del líquid al tanc és molt superior al de l'ejector o el jet (Havelka *i col.*, 2000, Sotiriadis *i col.*, 2005, Fadavi i Chisti, 2005, Dursun i Akosman, 2006). Tanmateix, si no es tenen en compte les variacions en la concentració d'oxigen a la fase líquida (a l'entrada i a la sortida del dispositiu d'aeració), s'està cometent un error en la determinació del $K_L a$, ja que es calcula en base a una diferència de concentracions (C_{L,in,O_2} i C_{L,out,O_2}) superior a la que es dona experimentalment.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

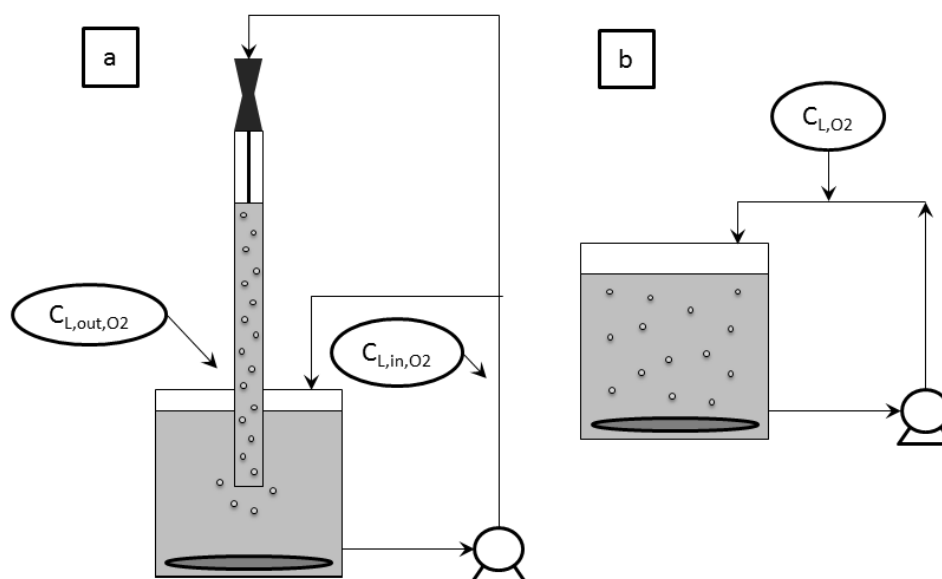


Figura 37: a: Localització dels punts de mostreig de l'oxigen dissolt al llarg dels experiments amb els dispositius venturi. On C_{L,in,O_2} és la concentració d'oxigen dissolt a l'entrada de la columna i C_{L,out,O_2} la concentració d'oxigen dissolt a la sortida de la columna ($mg\ l^{-1}$). b: Mesura de l'oxigen dissolt en els experiments amb el difusor. On C_{L,O_2} és la concentració d'oxigen dissolt al dipòsit ($mg\ l^{-1}$).

Al fer el balanç de matèria a la columna es suposa que la diferència de concentració d'oxigen a la fase líquida, que és la impulsora de la transferència d'oxigen, queda definida com la diferència entre la concentració de saturació ($C_{L,O_2}^*(t)$) i la concentració a la sortida del tub de baixada ($C_{L,out,O_2}(t)$), d'aquesta manera l'equació 32 queda expressada com l'equació 48:

$$\frac{dC_{L,out,O_2}}{dt} = K_L a \cdot (C_{L,O_2}^* - C_{L,out,O_2}) \quad 48$$

On $C_{L,out,O_2}(t)$ és la concentració de sortida del tub de baixada ($mg\ l^{-1}$), d'acord amb l'equació 49:

$$\frac{dC_{L,in}}{dt} = \frac{F_L}{V_L} \cdot (C_{L,out,O_2} - C_{L,in,O_2}) \quad 49$$

On $C_{L,in,O_2}(t)$ és la concentració al dipòsit ($mg\ l^{-1}$), V_L és el volum de líquid al dipòsit (m^3) i F_L és el cabal de líquid ($m^3\ s^{-1}$). Per a solucionar simultàniament les equacions 48 i 49 s'usa el programari Matlab[®] usant l'algoritme de *Nelder-Mead simplex direct*. Aquest és un algoritme de cerca directa que no requereix gradient o altra informació derivada. A cada etapa de la cerca, es compara el valor obtingut amb el valor desitjat, i si no està dins els límits de la tolerància la cerca es repetirà fins que s'obtingui la tolerància desitjada, o es superi el nombre màxim de cerques definit.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

4.3.4.2. Difusor de membrana

En aquest cas la mesura de l'oxigen dissolt es realitza a la recirculació (Figura 37-b). El coeficient de transferència de matèria usant el difusor s'ha determinat mitjançant la integració de l'equació 32, suposant que a $t=0$ la C_{L,in,O_2} és igual a la concentració inicial de l'experiment (entre 2 i 3 mg l⁻¹ d'oxigen). L'equació diferencial ha estat resolta mitjançant el programari Matlab®, pel mètode Runge-Kutta d'ordre 2 i 3.

4.3.4.3. Comprovació del temps de resposta del sensor d'oxigen dissolt

Per tal de determinar la influència de la dinàmica del sensor en les mesures, i caracteritzar-ne la seva resposta, s'ha seguit el procediment de Vandu i Krishna (2004):

- Submergir el sensor d'oxigen dissolt en aigua, que prèviament s'ha desoxigenat amb un corrent de nitrogen.
- Quan la lectura del sensor sigui 0, introduir el sensor en aigua saturada d'oxigen.
- Amb el programa d'adquisició de dades obtenir la concentració d'oxigen a la fase líquida cada segon.
- Repetir per triplicat el procediment per cada sensor que s'utilitzi.

El temps de resposta del sensor és el temps amb el qual s'obté un 63 % del valor final de la mesura, es determina mitjançant els valors de concentració d'oxigen dissolt envers el temps, d'acord amb l'equació 50:

$$\frac{C_{L,O_2}(t)}{C_{L,O_2}^*} = 1 - e^{-\tau_s \cdot t} \quad 50$$

On $C_{L,O_2}(t)$ i C_{L,O_2}^* són les concentracions d'oxigen a la fase líquida, a temps t i a la saturació (mg l⁻¹), respectivament. τ_s és el temps de resposta del sensor (s⁻¹) i t és el temps (s).

4.3.5. Paràmetres que defineixen l'eficàcia en la transferència d'oxigen

Per tal de poder comparar els coeficients obtinguts a diferents temperatures, es defineix el coeficient de transferència de matèria a una temperatura de referència de 20⁰C. L'equació 51 s'usa per tal de corregir l'efecte de la temperatura sobre la transferència de matèria.

$$K_L a_{20} = K_L a \cdot \Theta^{(20-T)} \quad 51$$

On $K_L a_{20}$ és el coeficient global de transferència de matèria global pel líquid corregit a 20⁰C i 1 atmosfera (s⁻¹), T és la temperatura de treball (°C), i Θ és el factor de correcció de la temperatura (1.024, adimensional) (ASCE, 2007).

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

Per tal de poder quantificar i comparar la transferència d'oxigen usant diferents dispositius i condicions, s'usen una sèrie de paràmetres que es descriuen a continuació. La quantitat d'oxigen transferit a la fase líquida s'ha determinat a partir de l'equació 52, on la SOTR (*Standard Oxygen Transfer Rate*) és la velocitat estàndard de transferència d'oxigen ($\text{kg O}_2 \text{ h}^{-1}$).

$$\text{SOTR} = K_L a_{20} \cdot C_{L,O_2}^* \cdot V_L \quad 52$$

On V_L és el volum de líquid del reactor (m^3). També es defineix l'eficàcia estàndard d'aeració, SAE (*Standard Aeration Efficiency*) ($\text{kg O}_2 \text{ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$), que és funció de la potència consumida per subministrar l'oxigen (equació 53). Aquest paràmetre té en compte criteris energètics i, per tant, econòmics.

$$\text{SAE} = \frac{\text{SOTR}}{P_{in}} \quad 53$$

On la potència consumida es calcula mitjançant les equacions 54 i 55, depenent de si s'usen els dispositius venturi o el difusor, respectivament:

$$P_{in,b} = F_L \cdot \text{TDH} \cdot W \quad 54$$

On $P_{in,b}$ és la potència consumida per la bomba que vehicula el fluid motriu (kW), F_L és el cabal de líquid ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$), TDH és l'altura dinàmica total (*total dynamic head*) (m), i W és el pes específic de l'aigua a la temperatura experimental (N m^{-3}).

$$P_{in,c} = \frac{w \cdot R \cdot T_1}{K} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^K - 1 \right] \quad 55$$

On $P_{in,c}$ és la potència consumida per subministrar aire mitjançant un dispositiu que requereixi l'ús d'aire comprimit, com és el cas del difusor (kW), basada en la compressió adiabàtica; w és el cabal màssic de gas (g s^{-1}), R és la constant dels gasos ideals (per aire $2.89 \cdot 10^{-3} \text{ kW s g}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T_1 és la temperatura abans de la compressió (K), i P_1 i P_2 són les pressions absolutes del gas abans i després de la compressió, respectivament (kPa). K (adimensional) queda definit per l'equació 56:

$$K = \frac{(\gamma-1)}{\gamma} = 0.283 \quad 56$$

On γ és el rati de calors específiques del gas, 1.395 per aire amb compressió adiabàtica (adimensional) (ASCE, 2007).

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

Un altre paràmetre que ofereix un criteri útil de comparació és la taxa estàndard d'eficàcia en la transferència SOTE (*Standard Oxygen Transfer Efficiency*). Aquest paràmetre permet comparar la quantitat d'oxigen transferit a la fase aquosa envers la quantitat d'oxigen subministrat (equació 57).

$$\text{SOTE} = \frac{\text{SOTR}}{W_{\text{O}_2}} \quad 57$$

On la SOTE (%) i W_{O_2} és el cabal màssic d'oxigen a l'entrada ($\text{kg O}_2 \text{ h}^{-1}$).

4.3.6. Disseny d'experiments

A continuació es descriuen els experiments realitzats per tal de seleccionar el millor dispositiu per transferir l'oxigen a un procés de biofiltració (Taula 15). Els primers experiments es realitzaren amb tres ejectors venturi, amb diferents mides internes, usant cabals d'aire aspirat en el rang de 12.0 a 30.0 l min^{-1} i efectuant mesures de pèrdua de càrrega. Aquest interval ha estat escollit a partir dels càlculs teòrics per a subministrar l'aire necessari per a l'eliminació de 15000 ppm_v de H₂S, en un biofiltre a escala pilot. Amb l'ejector escollit, a partir dels tres models seleccionats, es va estudiar l'efecte de variar la longitud del tub de baixada i la profunditat de submersió del tub de sortida de l'ejector al dipòsit de separació, per tal d'avaluar l'efecte que presenta la configuració del venturi sobre la transferència d'oxigen. L'ejector venturi que va proporcionar una millor transferència d'oxigen en les condicions d'operació va ser comparat, en termes d'eficàcia en la transferència d'oxigen, amb els resultats obtinguts amb el jet venturi i el difusor.

La comparació es realitzà mitjançant experiments amb la planta experimental tot i variant el cabal d'aire, la pressió a l'interior del dipòsit i la concentració de sulfat a la fase aquosa amb l'ejector seleccionat, el jet venturi i el difusor. També es va caracteritzar la pèrdua de càrrega al llarg del tub de baixada, per a l'ejector i el jet venturi, amb l'objectiu d'avaluar-ne els consums energètics associats. Un cop realitzats aquests experiments, es provà l'ús d'oxigen pur i d'una fase no aquosa com a vector de transferència d'oxigen amb el difusor.

El rang estudiat de sulfat a la fase líquida ha estat de 0-1000 mg l^{-1} , i el rang de pressió a l'interior del reactor ha estat de 0.0 a 0.5 bar relatius. Aquests condicions són similars a les que s'obtenen a l'operar el BFP descrit al capítol 0. S'han realitzat experiments usant un vector de transferència sòlid (Desmopan[®]), en un rang de concentracions de 0-9 % en v/v, per tal d'avaluar l'efecte que provoca sobre la transferència d'oxigen.

A la Taula 15 es mostren els experiments realitzats per a la caracterització de la transferència d'oxigen. Entre parèntesi, a la columna de variables, s'indica el nombre d'experiments de cada tipus que s'han realitzat per a cadascun dels equips; a l'apartat de rangs s'indica el rang de treball per cada variable. S'han realitzat de l'ordre d'uns 300

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

experiments a fi de determinar l'impacte dels paràmetres d'estudi sobre la transferència d'oxigen.

Taula 15: Experiments realitzats amb el muntatge experimental. Els valors entre parèntesi indiquen el nombre d'experiments realitzats amb cada dispositiu.

Experiments	Equips	Variables	Rangs
Determinació del K_{La}	Els 3 ejectors venturi Difusor Jet venturi	F_G d'entrada (7)	20.0-40.0 l min ⁻¹
K_{La} envers la concentració de sulfat	Ejector 2 Difusor Jet venturi	Concentració de sulfat (6)	0-1000 mg l ⁻¹ SO ₄ ²⁻
K_{La} envers la pressió a l'interior del tanc	Ejector 2 Difusor Jet venturi	Pressió a l'interior del tanc (6)	0-0.5 Bar
K_{La} envers l'ús d'oxigen pur	Difusor	F_G d'entrada (3 o 7)	20.0-40.0 l min ⁻¹
K_{La} envers la longitud del tub de baixada	Ejector 2	Longitud del tub (6) F_G aspirat (3)	0.9-1.5 m 20.0-40.0 l min ⁻¹
K_{La} envers la profunditat de submersió del tub de baixada	Ejector 2	Submersió tub submergit(5) F_G aspirat (3)	12.3-48.3 cm 20.0-40.0 l min ⁻¹
Pèrdua de càrrega al llarg del tub de baixada	Els 3 ejectors venturi Jet-venturi	F_G aspirat (7)	20.0-40.0 l min ⁻¹
Pèrdua de càrrega al llarg del tub de baixada per diferents llargades de tub	Ejector 2	Longitud del tub (6) F_G aspirat (3)	0.9-1.5 m 20.0-40.0 l min ⁻¹
Ús d'una fase no aquosa	Difusor	% v/v de fase no aquosa (24)	0-10 % v/v
Pèrdua de càrrega al llarg del tub de baixada per diferents profunditats de submersió del tub	Ejector 2	Longitud del tub submergit(5) F_G aspirat (3)	12.3-48.3 cm 20.0-40.0 l min ⁻¹

4.4. Resultats

S'han realitzat per triplicat els experiments tot i variant el cabal d'aire d'entrada, per tal de determinar l'error en la determinació del coeficient de transferència d'oxigen. Aquest error ha estat d'un 10 %, inferior al 15 % que recomana la norma ASCE (ASCE, 2007).

A la Figura 38 es mostra, a mode d'exemple, el gràfic obtingut al calcular el K_{La} per l'experiment amb l'ejector 3, amb una pressió de la bomba de 2.2 bar, que equival a un cabal d'aigua de recirculació de 37.0 l min⁻¹ i un cabal de gas aspirat de 16.5 l min⁻¹.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

S'observa com la concentració inicial al dipòsit fou d'unes 2 ppm i augmentà fins a gairebé unes 8 ppm al final de l'experiment. Per altra banda la concentració a la sortida de la columna, ja des del temps 0 de l'experiment, presentà valors superiors a 7 ppm. Aquest fet s'ha donat en tots els experiments realitzats amb els dispositius venturi, indicant que la transferència de matèria és ràpida i eficient al llarg de la columna. S'observa un bon ajust de les concentracions simulades i les dades experimentals. El K_{La} per a aquest experiment fou de 25.30 h^{-1} .

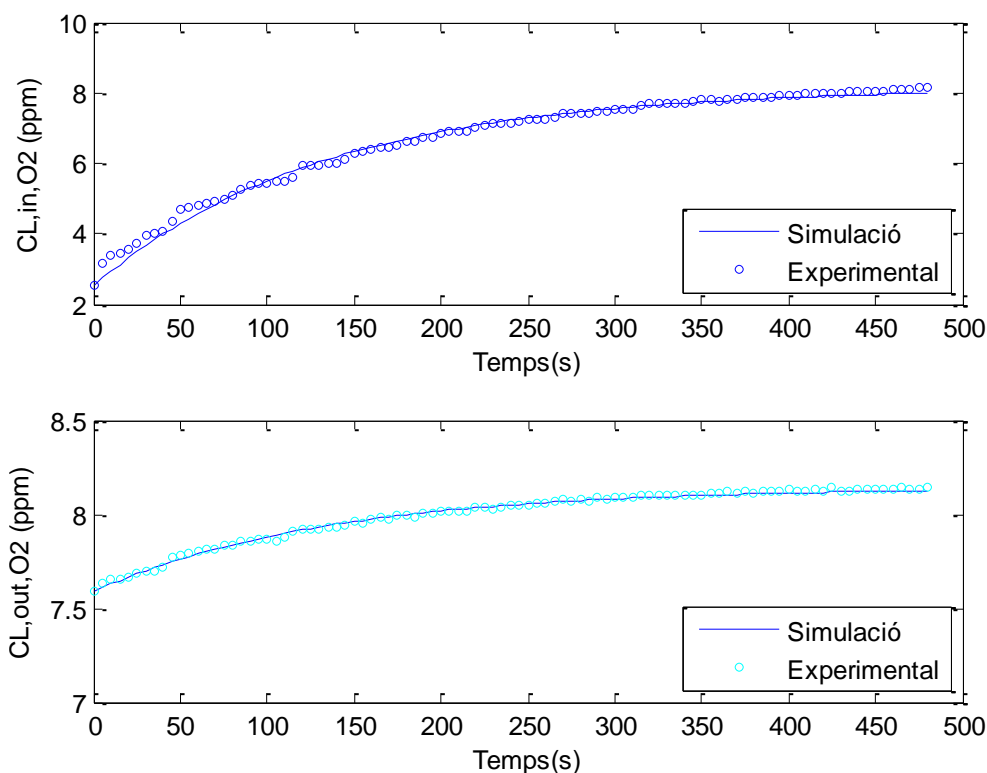


Figura 38: Ajust de C_{L,in,O_2} i C_{L,out,O_2} simulats i experimentals per a l'experiment amb l'ejector 3, amb una pressió de la bomba d'aigua de 2.2 bar.

Experimentalment s'ha determinat que el temps de resposta del sensor és de 0.21 s^{-1} amb una variabilitat del 11.29 %. D'acord amb Van't Riet (1979), el temps de resposta del sensor és molt inferior a la inversa dels coeficients de transferència de matèria obtinguts i, per tant, en aquest cas es pot negligir el temps de resposta del sensor.

4.4.1. Estudis previs de caracterització dels ejectors venturi

A continuació es mostren els resultats obtinguts al realitzar els experiments de transferència d'oxigen amb els dispositius venturi i el difusor de membrana. S'han dividit els resultats en tres apartats, corresponents als tres equips usats. En primer lloc es mostren els resultats obtinguts en els experiments de transferència d'oxigen amb els tres ejectors venturi. Es compara l'eficàcia dels tres dispositius comercials, per escollir-ne un que serà posteriorment comparat amb el jet venturi i el difusor, per tal de determinar si l'ús d'un dispositiu venturi és viable o no, per subministrar l'oxigen al procés de degradació

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

biològica del sulfur d'hidrogen. Després de la comparació es mostren els resultats obtinguts a l'operar l'ejector venturi seleccionat i el jet venturi, i finalment els resultats obtinguts amb el difusor.

4.4.1.1. Efecte del cabal d'aigua

La SOTR, calculada d'acord amb l'equació 52, pels tres ejectors en funció de la pressió subministrada per la bomba d'aigua es mostra a la Figura 39. Per realitzar els experiments s'ha fixat la pressió de la bomba d'aigua (1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0 i 2.2 bar) amb els tres ejectors. El cabal d'aigua ha estat lleugerament diferent per cada ejector, ja que la pèrdua de càrrega que provoca cada equip és diferent, dins un rang de 19.0-37.0 l min⁻¹ d'aigua, i de 12.0 a 30.0 l min⁻¹ d'aire aspirat. Per aquest motiu s'ha decidit mostrar la SOTR en funció de la pressió subministrada per la bomba. A l'augmentar la pressió subministrada per la bomba i, per tant, el cabal d'aigua de recirculació, augmenta la SOTR. Aquest fet és coherent amb altres treballs on s'estudia la transferència d'oxigen, ja que a l'augmentar el cabal de gas subministrat, augmenta el hold up del gas, i en conseqüència, la transferència d'oxigen (Arunagiri *i col.*, 2008, Cachaza *i col.*, 2008). L'ejector 2 és el que proporciona més quantitat d'oxigen en les mateixes condicions d'operació. S'observa que els valors obtinguts amb l'ejector 3 presenten una elevada variabilitat, amb valors similars als obtinguts amb l'ejector 1. Els valors de $K_L a$ obtinguts estan en el rang de 13-24 h⁻¹, similars als resultats pels cabals inferiors de l'estudi de Gourich *i col.* (2005), que obtingueren un $K_L a$ de 18-360 h⁻¹, a l'operar un jet venturi d'aigües avall en un rang de cabals de 27-166 i de 6-63 l min⁻¹ de líquid i de gas, respectivament.

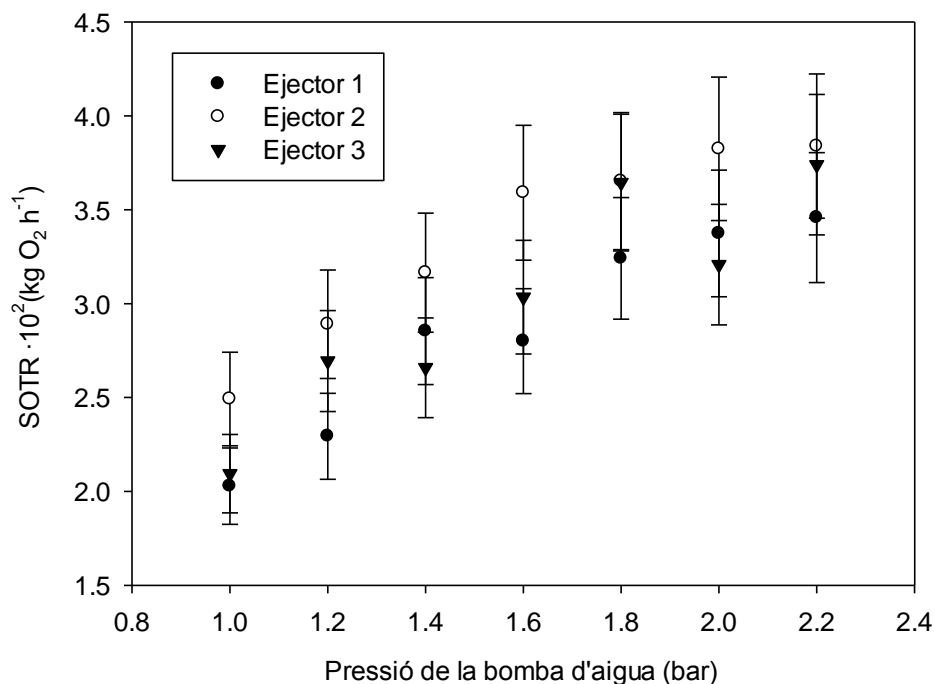


Figura 39: SOTR pels ejectors 1, 2 i 3 en funció de la pressió subministrada per la bomba d'aigua.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

La SOTR per si sola no ofereix prou informació per seleccionar un o altre ejector ja que només dependrà de la quantitat d'oxigen subministrat, sense tenir en compte criteris energètics o d'aprofitament de l'aire aportat. Per aquest motiu és útil emprar la SAE, la SOTE i el hold up (calculats d'acord amb les equacions 55, 57 i 39, respectivament) (Taula 16). Els ejectors 1 i 2 ofereixen una major transferència d'oxigen normalitzat amb el consum energètic comparats amb l'ejector 3. Els valors de SAE obtinguts, en el rang de $0.312\text{-}0.355 \text{ kg O}_2 \text{ h}^{-1} \text{ kW}^{-1}$, són inferiors als publicats per aquest tipus d'equips, entre $2.2\text{-}8.8 \text{ kg O}_2 \text{ h}^{-1} \text{ kW}^{-1}$ (Emiroglu i Baylar, 2003). En relació a l'aprofitament de la quantitat d'aire subministrat, destaquen els resultats obtinguts amb l'ejector 3, amb una SOTE que duplica la dels altres ejectors. Aquest fet està directament relacionat amb el cabal d'aire aspirat per cada ejector. L'ejector 3 presenta el menor hold up (menor cabal de gas aspirat amb el mateix cabal d'aigua), per aquest motiu, al calcular l'eficàcia en la transferència el coeficient és major amb l'ejector 3. L'ejector 1 és el que aspira una major quantitat d'aire, amb un hold up de 0.52, molt similar al de l'ejector 2. Per altra banda s'observa una variabilitat més elevada en els resultats obtinguts amb l'ejector 3, fet que pot ser degut a la variabilitat observada en el cabal de gas aspirat a l'operar aquest ejector.

Taula 16: Valors mitjans de SAE, SOTE i hold up pels ejectors 1, 2 i 3.

	Ejector		
	1	2	3
SAE ($\text{kg O}_2 \text{ h}^{-1} \text{ kW}^{-1}$)	$3.55 \cdot 10^{-1} \pm 5.87 \%$	$3.53 \cdot 10^{-1} \pm 3.91 \%$	$3.12 \cdot 10^{-1} \pm 7.17 \%$
SOTE (%)	$5.79 \pm 2.54 \%$	$6.02 \pm 6.38 \%$	$11.53 \pm 10.53 \%$
Hold up	$0.52 \pm 1.72 \%$	$0.51 \pm 2.57 \%$	$0.32 \pm 4.02 \%$

4.4.1.2. Pèrdua de càrrega amb els ejectors venturi

S'ha mesurat la pèrdua de càrrega absoluta als punts de mostreig descrits al capítol 4.3.2, per a les set pressions subministrades per la bomba (Figures 40-42). Per a l'ejector 1 destacar que en els experiments amb una pressió de la bomba de 1.0, 1.2 i 1.4 bar, la màxima depressió és dona al segon punt de mostreig, enlloc del punt d'aspiració com seria d'esperar (Figura 40). Aquest fet probablement està relacionat amb el canvi de flux que s'observa al tub de baixada. Per a les tres pressions inferiors l'ejector venturi es comporta com un jet, creant un raig d'aigua que circula pel mig del tub, i es trenca a uns 30 cm des de l'entrada al tub de baixada. En canvi per a la resta d'experiments el flux és turbulent al llarg de tot el tub. Per a les tres primeres pressions de treball la recuperació de la pressió té lloc fins al final del tub, mentre que per pressions subministrades amb la bomba d'aigua superiors a 1.6 bar la pressió es recupera al punt c. Al tram c-d es donen pèrdues de pressió, que es relacionen amb el fregament.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

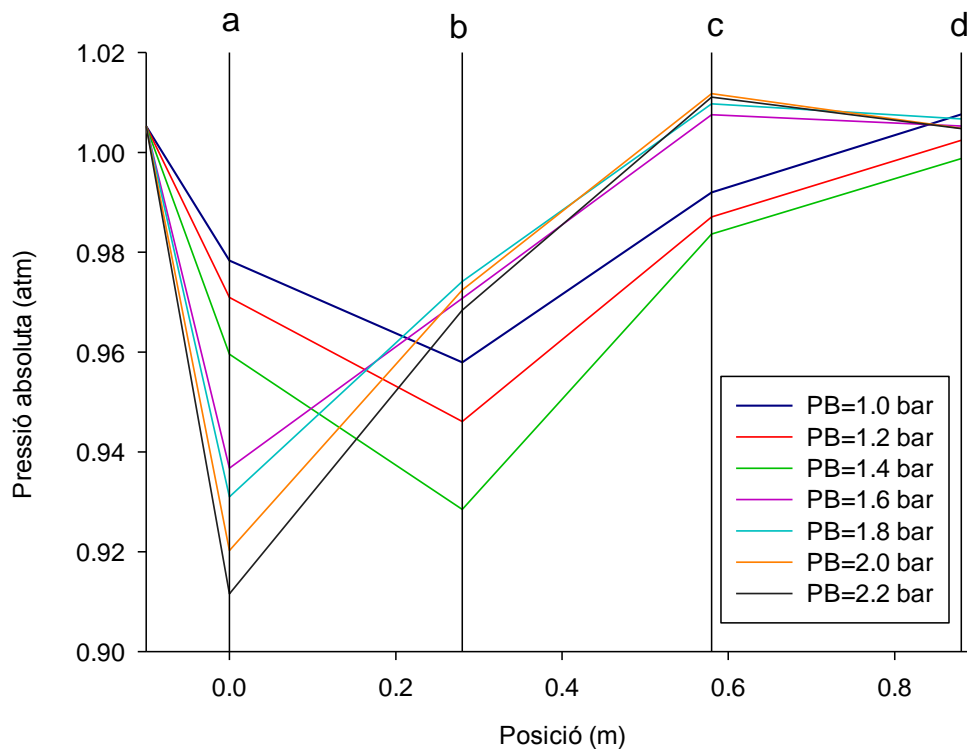
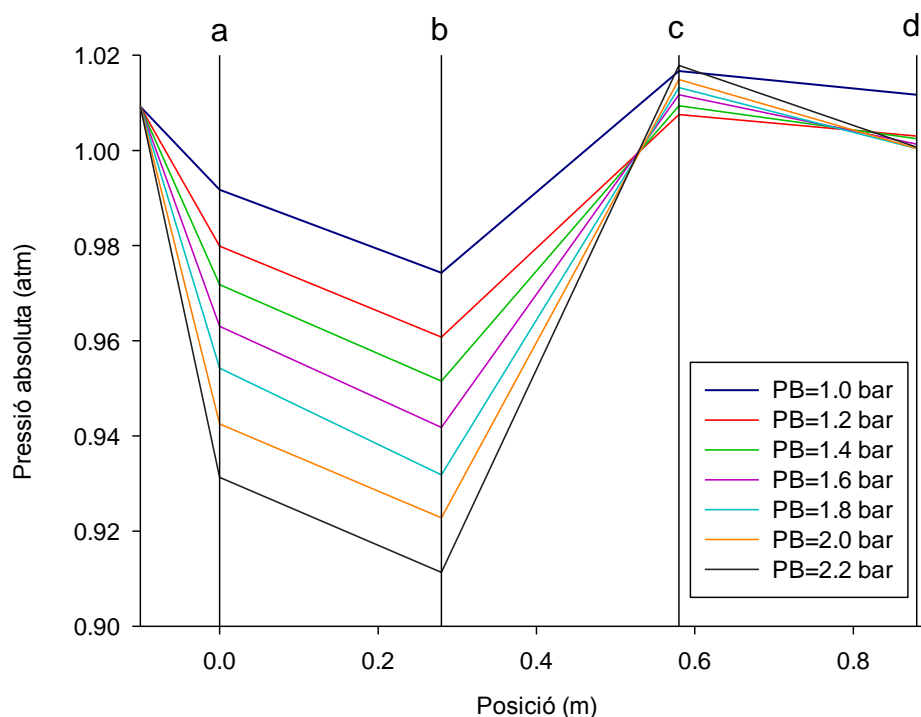


Figura 40: Pressió absoluta als punts de mostreig per a l'ejector 1, operant amb diferents pressions de la bomba d'aigua (PB).

En relació als experiments amb l'ejector 2 el màxim punt d'aspiració es dona al punt de mostreig **b**, per totes les pressions estudiades (Figura 41). En aquest experiment el tipus de flux fou de jet per a totes les pressions testades. A diferència de l'experiment amb l'ejector 1, en aquest cas la recuperació de la pressió, per a tots els experiments, és total al punt **c**, mentre que al tram **c-d** només s'observa l'efecte de les pèrdues de càrrega.



4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

Figura 41: Pressió absoluta als punts de mostreig per a l'ejector 2, operant amb diferents pressions de la bomba d'aigua (PB).

L'ejector 3 presenta un comportament diferent al dels altres ejectors (Figura 42). Per a totes les pressions provades el punt màxim d'aspiració està situat al punt **a**. A partir d'aquest punt es dona la recuperació de la pressió (tram **a-c**), i pèrdua de càrrega a l'últim tram. L'experiment amb una pressió de la bomba de 1 bar es comportà diferent quant a la recuperació de la pressió, degut també als canvis de flux observats. Aquests resultats corroboren els treballs de Kandakure *i col.* (2005) i Rahman *i col.* (2010), que van determinar que la major depressió es donava al coll del venturi.

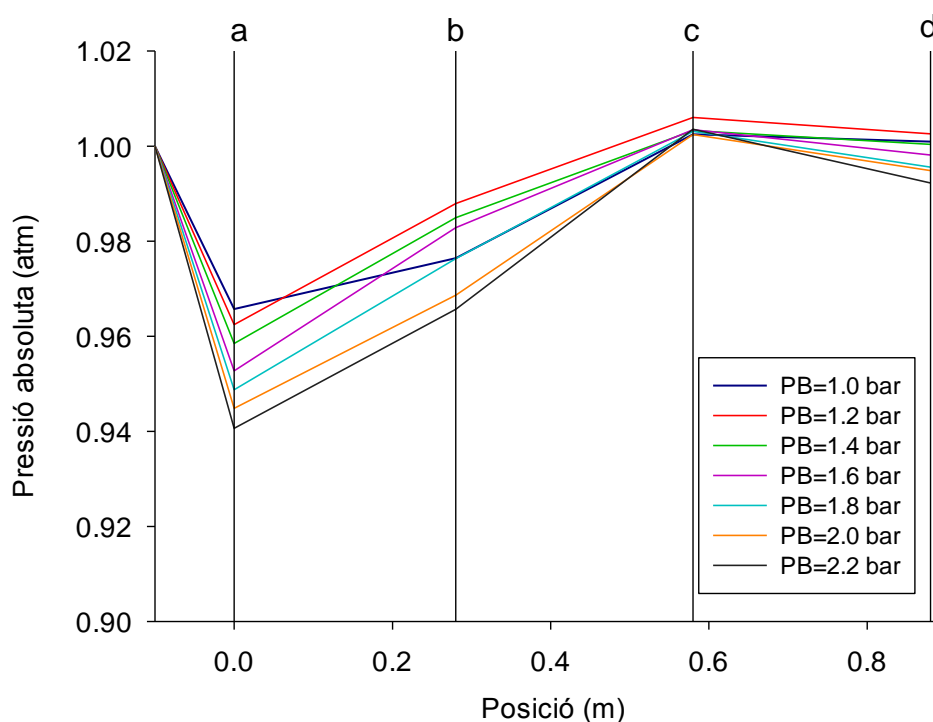


Figura 42: Pressió absoluta als punts de mostreig per a l'ejector 3, operant amb diferents pressions de la bomba d'aigua (PB).

Pels tres ejectors s'han determinat tres zones de comportament: pèrdua de càrrega provocada pel venturi, recuperació de la pressió i pèrdues per fregament (Figura 43). Al primer tram, en vermell a la Figura 43, s'observa una pressió diferencial negativa degut al descens de la pressió provocat pel venturi, definida com la diferència entre la pressió P_a i la pressió atmosfèrica. Al següent tram, entre el coll del venturi (punt **a**) i el punt **c**, s'observa un augment de la pressió, definit com la diferència entre P_c i P_a . Aquest fet indica que la pèrdua de càrrega provocada al punt **a** es recupera al tram **a - c**. A l'últim tram, entre **c** i **d**, es detecta una pressió de P_d inferior a P_c , aquest fet indica que en el tram esmentat només es dona pèrdua de càrrega per fregament. En tots els trams es dona pèrdua de càrrega per fregament i es guanya energia cinètica al descendir per la columna.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

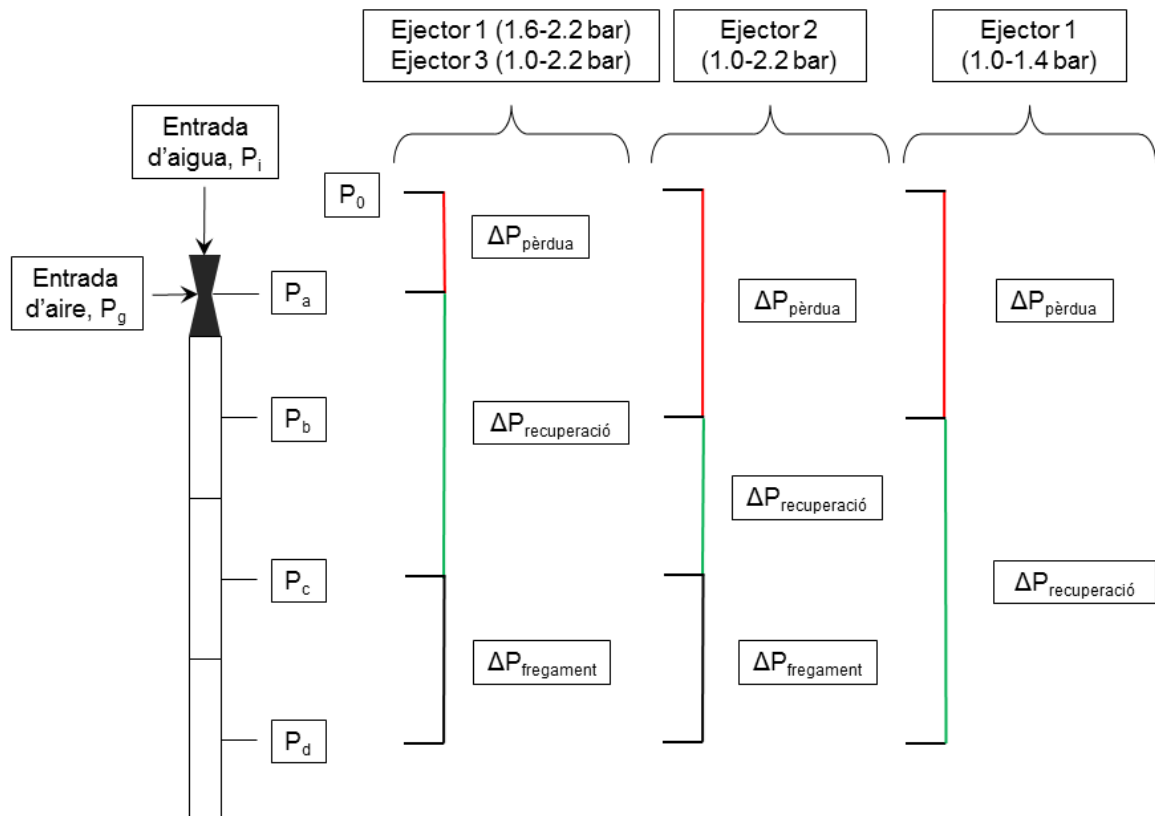


Figura 43: Avaluació de les pressions al tub de baixada pels tres ejectors. On P_a , P_b , P_c i P_d indiquen els punts de mostreig de la pressió, P_0 és la pressió atmosfèrica, P_i la pressió d'entrada de l'aigua i P_g la pressió d'entrada de la fase gas. $\Delta P_{pèrdua}$ indica el tram on es dona la pèrdua de càrrega efectuada pels ejectors i pèrdues per fregament, $\Delta P_{recuperació}$ indica el tram on es dona la recuperació de la pressió i pèrdues per fregament i $\Delta P_{fregament}$ indica el tram on sols es donen pèrdues per fregament.

El punt de màxima depressió es dona al punt de mostreig **a** per a l'ejector 1, en el rang de pressió de 1.6-2.2 bar, i per tots els experiments amb l'ejector 3 (Figura 43). Mentre que pels experiments amb l'ejector 1, en el rang de pressions de 1.0-1.4, i tots els experiments amb l'ejector 2 la màxima depressió es produeix en el punt **b** (Figura 43). A partir d'aquest punt es dona la recuperació de la pressió per tots els equips, obtenint la màxima pressió al punt de mostreig **c** (menys pels experiments amb l'ejector 1 en el rang de 1.0-1.4). Finalment al tram **c-d** es donen pèrdues per fregament a l'operar els ejectors 2 i 3, i l'ejector 1 en el rang de pressions de 1.6-2.2 bar. Interessa reduir al màxim el tram on sols es donen pèrdues per fregament.

L'ejector 2 presenta el major volum a la cambra de mescla $2.34 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, mentre que en els ejectors 1 i 3, aquest volum és de $1.76 \cdot 10^{-6}$ i $1.83 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, respectivament. Aquest fet podria estar relacionat amb el comportament observat en la pèrdua de càrrega, ja que el comportament dels ejectors 1 i 2 (si s'exceptua el comportament de l'ejector 1 per pressions de 1.0-1.4 bar) és similar, amb el punt de màxima aspiració a l'entrada del venturi (punt **a**) i recuperant la pressió fins al punt de mostreig **c**. Consultant la literatura se'n desprèn que al incrementar la llargada de la cambra de mescla augmenta la pèrdua de

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intencius d'aeració

càrrega (Kandakure *i col.*, 2005), fet que no ha estat observat en aquest estudi. En el present treball al augmentar la llargada del tram divergent s'incrementa el hold up, contràriament al reportat per Zahradnik *i col.* (1997). Tanmateix, per tal de realitzar un anàlisi de l'efecte que presenten les mides internes de l'ejector sobre els fenòmens relacionats amb la transferència de matèria, caldria treballar amb ejectors on sols variés una de les mides internes.

Pel que fa a la SOTR, en augmentar la pressió absoluta màxima per cadascun dels tres ejectors provats, per a les set pressions subministrades amb la bomba (Figura 44), disminueix la quantitat d'oxigen transferit. Aquest fet és coherent amb el funcionament dels dispositius venturi, ja que la força impulsora de l'aspiració és la depressió que es crea degut a la reducció del diàmetre de la canonada. El comportament dels ejectors 1 i 2 és similar, obtenint-se una major transferència d'oxigen amb l'ejector 2. Mentre que l'ejector 3 presenta una variació en la transferència d'oxigen similar als altres ejectors en un rang de pressions absolutes inferior. Cal destacar que la depressió absoluta màxima que es mostra és la mesurada. Donat que hi ha 4 punts de mesura al llarg del tub de baixada, podria donar-se el cas de que tingués lloc entremig dels punts de mesura. Aquest fet explicaria el comportament observat per l'ejector 1, que presenta algun punt que s'allunya del comportament observat en els altres ejectors. En aquest sentit, pels experiments en el rang de 1.0-1.4 bar l'ejector 1 recupera la pressió en el tram **b-d**, sense que s'observin pèrdues de pressió per fregament en el tram **c-d**.

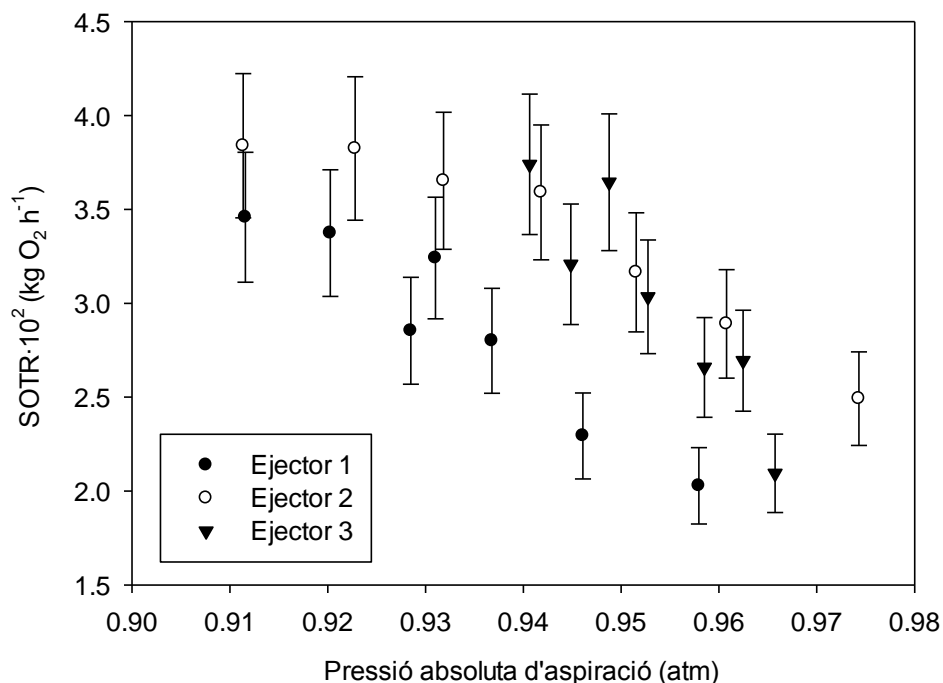


Figura 44: SOTR en funció de la pressió absoluta al punt d'aspiració pels tres ejectors.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

Les depressions màximes absolutes obtingudes estan en el rang de -2600 a -8990 Pa (-0.0257 a -0.088 atm), similars als -500 a -10000 Pa (-0.0049 a -0.099 atm) obtinguts per Rainer *i col.* (1995) que va treballar amb un ejector venturi subministrant un cabal de líquid de 10.0 l min⁻¹, aspirant un cabal de gas de 39.0 l min⁻¹.

4.4.1.3. Rendiment en la compressió del gas pels ejectors

Per tal de calcular el rendiment en la compressió del gas efectuat per a cadascun dels ejectors s'ha usat l'equació 58 (Harris, 1965), relacionant l'energia subministrada amb la bomba d'aigua i l'energia consumida per comprimir el gas. Aquesta equació permet avaluar l'eficàcia de bombeig, mitjançant la relació entre el treball de compressió adiabàtic i l'energia hidràulica proporcionada per la bomba. L'expressió suposa un comportament ideal pel gas i considerant que els increments en la pressió estàtica són petits:

$$\eta(\%) = \frac{(P_d - P_s) \cdot F_L \cdot 100}{\Delta P \cdot F_G} \quad 58$$

On η és el rendiment (%), P_d és la pressió a la sortida del tub de baixada i P_s és la màxima depressió a la que s'arriba en cada experiment, ΔP és la diferència de pressió entre la pressió subministrada per la bomba d'aigua i la pressió a la sortida de la columna (Pa). F_L i F_G són els cabals de líquid i gas, respectivament (m³ s⁻¹). Com ja s'ha vist anteriorment, en funció del tipus d'ejector amb el qual es treballa i el cabal de líquid que s'usa, el punt de màxima depressió es dona al punt **a** o **b** de mesura. Aquest fet provoca que a la sortida del dispositiu venturi es formi un jet d'aigua, que es trenca al llarg del tub de baixada. A partir del punt de ruptura del jet es crea un flux turbulent (Figura 45). La major transferència de matèria es dona amb el flux turbulent, ja que s'optimitza el contacte entre fases.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

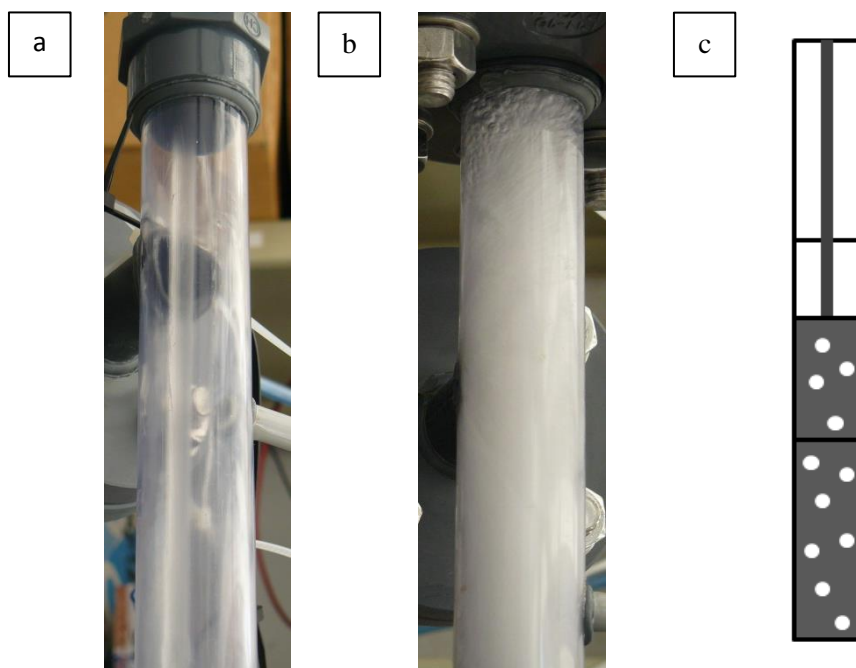


Figura 45: Flux observat al tub de baixada usant l'ejector 2. a: Flux en forma de jet, b: Flux turbulent i c: Esquema del tipus de flux observat (a mode d'exemple), jet (línea descendente) i flux turbulent (zona gris amb cercles).

El rendiment en la compressió, en funció de la pressió subministrada per la bomba d'aigua, presenta un comportament diferent per als tres ejectors d'estudi (Figura 46). Cal destacar la gran variabilitat dels resultats obtinguts amb l'ejector 1, amb un màxim de rendiment per a la pressió de la bomba de 1.4 bar, i a partir d'aquesta pressió, un descens sobtat. Aquest fet és degut al canvi de flux bifàsic, de jet a turbulent. L'ejector 2 presenta una tendència a augmentar el rendiment a l'augmentar la pressió de treball, mentre que l'ejector 3 presenta la tendència contrària. Aquest fet està relacionat amb les pressions mesurades al llarg del tub de baixada. Per a l'ejector 3 el rati de pressions $(P_d - P_s)/\Delta P$ (equació 58), disminueix a l'augmentar la pressió subministrada per la bomba d'aigua, ja que la diferència entre la pressió a la sortida del venturi i al punt de màxima depressió $(P_d - P_s)$ augmenta en menor proporció que ΔP . Això fa que el rendiment disminueixi a l'augmentar la pressió subministrada per la bomba. Al mateix temps que està relacionat amb el cabal de gas aspirat amb l'ejector 3, que és inferior a l'aspirat amb els ejectors 1 i 2. Els errors experimentals estan compresos entre un 2.3 i un 19.0 %.

Segons Cunningham i Dopkin (1974) la màxima eficàcia en la dispersió de la fase gas al líquid es dona quan el jet es trenca just a la sortida del coll. D'aquesta manera al tram divergent de l'ejector es dona un flux homogeni gas-líquid on es maximitza la transferència. Si el jet es trenca abans d'hora, a l'interior del coll del venturi, les pèrdues per fregament s'incrementen degut al flux bifàsic. En els experiments on s'observa flux turbulent al llarg de tot el tub de baixada, no s'ha pogut determinar on es trenca el jet, si abans o després del punt d'aspiració. Tanmateix, l'ejector 1 en el rang de pressions subministrades per la bomba de 1.0-1.4, és el que presenta un major rendiment (Figura

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

46). Val a dir que en aquest rang de pressions el jet és trencat a uns dos terços de l'altura del tub de baixada (a uns 30 cm del coll), fet que és contrari al observat per Cunningham i Dopkin (1974). Aquests resultats també han estat corroborats per Kundu *i col.* (1995).

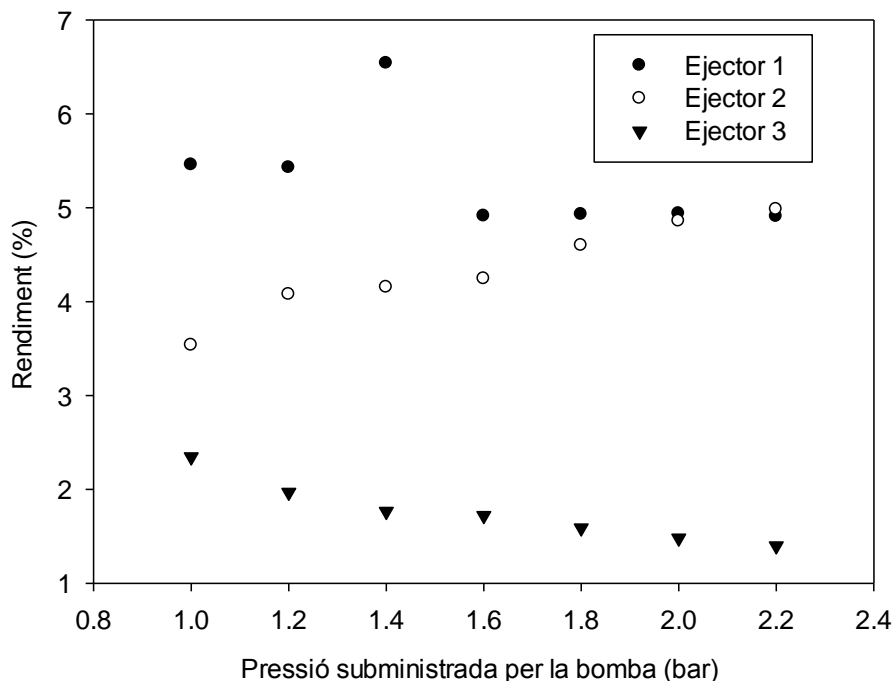


Figura 46: Rendiment en la compressió del gas pels tres ejectors en relació a la pressió subministrada per la bomba d'aigua.

4.4.1.4. Selecció del dispositiu venturi

Per tal de seleccionar l'ejector més adequat per a posteriors estudis, es va efectuar la selecció comparant els valors obtinguts quant a rendiment en la compressió del gas, pèrdua de càrrega mínima, SAE, SOTE i SOTR pels tres ejectors provats (Taula 17). Els resultats obtinguts es classifiquen com a molt favorable (+ + +), favorable (+ +) i poc favorable (+). L'ejector 3, tot i presentar els millors valors de SOTE, és l'equip que ofereix un menor rendiment en la compressió, depressió, SAE i SOTR, per tant fou descartat. Arribats en aquest punt cal decidir entre l'ejector 1 i 2. Els dos equips provoquen una depressió i aprofitament energètic similar, tanmateix l'ejector 1 presenta el millor rendiment en la compressió. Contràriament, quant a aprofitament de la quantitat d'aire subministrat l'ejector 2 és el que ofereix millors prestacions, comparat amb l'ejector 1. A més a més la SOTR obtingut amb l'ejector 2 és superior. Per tant, l'ejector 2 és el que ofereix un efecte més favorable en els paràmetres avaluats. Per aquests motius és decidí seleccionar per a la resta d'experiments l'ejector 2.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

Taula 17: Comparació del rendiment, la màxima depressió obtinguda, la SAE, la SOTE i la SOTR pels experiments amb els ejectors 1, 2 i 3. On molt favorable (+++), favorable (++) i poc favorable (+).

Ejector	η	ΔP	SAE	SOTE	SOTR	Suma
1	+++	+++	+++	+	++	12
2	++	+++	+++	++	+++	13
3	+	++	++	+++	+	9

4.4.2. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius venturi

A continuació es mostren els resultats obtinguts al realitzar els experiments amb diferent altura del tub submergit al dipòsit de separació, variant la longitud del tub de baixada usant l'ejector venturi 2, a continuació es mostren els resultats obtinguts al treballar amb pressió a l'interior del dipòsit i amb diferent concentració de sulfat a la fase líquida amb l'ejector venturi 2 i el jet venturi.

4.4.2.1. Efecte de la longitud d'immersió del tub usant un ejector venturi

L'altura de submersió del tub de baixada és un factor determinant en l'operació de l'ejector venturi, ja que l'altura de submersió és la contrapressió a la que es veu sotmesa el venturi. S'ha experimentat amb 5 altures de submersió del tub (12.3, 21.3, 30.3, 39.3 i 49.3 cm), amb una longitud total del tub de baixada de 1.65 m (90 cm a la part superior del dipòsit i 75 a l'interior). Per variar l'altura del tub submergit s'ha variat el volum de líquid al dipòsit.

La SOTR obtinguda amb l'ejector 2 es veu lleugerament incrementada a mesura que augmenta la distància d'immersió del tub, tot i la variabilitat de les dades experimentals obtingudes. Això s'observa per les tres pressions de la bomba d'aigua (1.0, 1.6 i 2.2 bar) emprades (Figura 47).

Mesures de la pèrdua de càrrega al tub de baixada indiquen que a l'augmentar la profunditat del tub submergit, la depressió màxima d'aspiració tendeix a pujar al llarg del tub de baixada, és a dir, el punt de màxima aspiració s'acosta més al coll del venturi a l'augmentar la profunditat de submersió. Aquest fet està relacionat amb el tipus de flux que es dona a cadascun dels experiments. A l'augmentar la pressió a la sortida del tub submergit el jet es trenca abans, provocant que el punt de màxima aspiració es situï en un punt superior. Aquest fenomen és consistent amb l'estudi de Kundu *i col.* (1995) on determinaren que la zona d'inundació del tub de baixada augmenta al incrementar la pressió a la sortida del tub (que és equivalent a augmentar la profunditat del tub submergit). Els autors constaten que a l'augmentar la zona inundada del tub de baixada disminueix el cabal d'aire aspirat, fet que no s'ha observat en els experiments realitzats en aquest treball. Per tant, la millora en la transferència d'oxigen pot ésser deguda al tipus de flux, ja que a l'augmentar la profunditat de submersió el jet es trenca abans, fet que

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

augmenta la zona del tub de baixada on es dona el flux turbulent. Rainer *i col.* (1995) van reportar un comportament similar al observat en el present estudi.

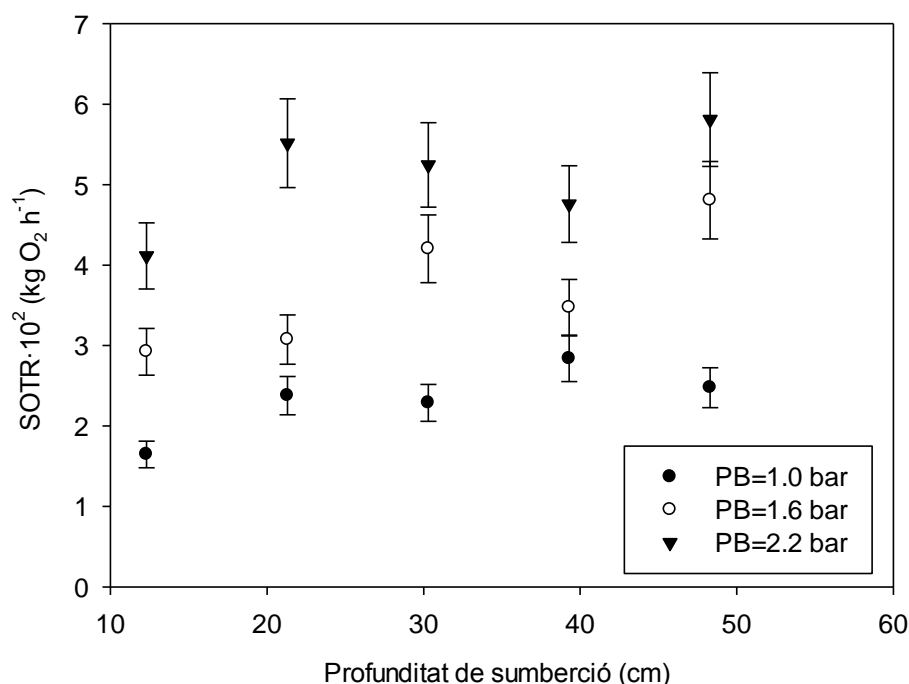


Figura 47: SOTR obtingut amb diferents profunditats de submersió del tub per a tres pressions de treball de la bomba (PB) amb l'ejector 2.

Pel que fa als paràmetres relacionats amb la transferència d'oxigen, a l'augmentar la profunditat de submersió del tub augmenta tant energèticament (SAE), com en relació a la quantitat d'aire transferit (SOTE), a excepció de l'experiment amb una altura de submersió de 39.3 cm, que no segueix la tendència en l'aprofitament energètic (Taula 18). En aquest mateix sentit Gourich *i col.* (2007), van reportar que l'augment de l'altura del líquid al dipòsit de separació augmentava la transferència d'oxigen.

Taula 18: SAE i SOTE obtingut amb l'ejector 2 per profunditats de submersió del tub entre 12.2 i 48.2 cm.

Profunditat de submersió del tub (cm)	SAE (kg O ₂ h ⁻¹ kW ⁻¹)	SOTE (%)
12.3	$3.04 \cdot 10^{-1}$	5.48
21.3	$3.86 \cdot 10^{-1}$	6.75
30.3	$4.13 \cdot 10^{-1}$	7.10
39.3	$3.99 \cdot 10^{-1}$	7.37
48.3	$4.60 \cdot 10^{-1}$	8.42

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

4.4.2.2. Efecte de la longitud del tub descendent usant un ejector venturi

Per als experiments on s'ha variat la longitud del tub s'ha treballat amb dues longituds del tub de la part superior del dipòsit de 0.60 i 0.90 m, i 3 longituds del tub de l'interior del dipòsit de 0.30, 0.45 i 0.60 m. En total s'han provat 5 llargades de tub de 0.90, 1.05, 1.2, 1.35 i 1.5 m, corresponents a les longituds superior/inferior que s'especifiquen a la Taula 19. A partir dels resultats obtinguts de SOTR i de rendiment usant diferents longituds del tub, s'arriba a la conclusió de que la llargada del tub presenta un efecte negligible sobre la transferència de matèria, en el rang provat. Aquests resultats són coherents amb altres estudis reportats a la bibliografia (Zahradnik *i col.*, 1997, Havelka *i col.*, 1997) que estudiaren l'efecte de la configuració de l'ejector sobre el cabal de gas aspirat, i van reportar que, per ratis de llargada total de l'ejector/diàmetre del coll (H_t/D_m) de 6, s'observava un increment del cabal d'aire aspirat a l'augmentar la longitud del tub, mentre que per ratis H_t/D_m superiors a 6 no van detectar cap increment del cabal de gas aspirat. En el present estudi els ratis estan en el rang de 32 a 34, i similarmet als resultats obtinguts per Havelka *i col.* (1997), el cabal de gas aspirat no augmenta a l'augmentar la longitud del tub de baixada (dades no mostrades).

Taula 19: SAE, SOTE, SOTR i η mitjans al treballar amb diferents longituds del tub de baixada amb l'ejector 2.

Longitud tub (m)	Longitud superior/inferior (m/m)	SAE (kg O ₂ h ⁻¹ kW ⁻¹)	SOTE (%)	SOTR (kg O ₂ h ⁻¹)	η (%)
0.90	0.60/0.30	$2.94 \cdot 10^{-1}$	9.00	$2.88 \cdot 10^{-2}$	3.47
1.05	0.60/0.45	$3.20 \cdot 10^{-1}$	9.78	$2.90 \cdot 10^{-2}$	6.60
1.20	0.90/0.30	$3.31 \cdot 10^{-1}$	10.04	$3.42 \cdot 10^{-2}$	3.78
1.35	0.90/0.45	$3.53 \cdot 10^{-1}$	6.02	$3.35 \cdot 10^{-2}$	4.35
1.50	0.90/0.60	$2.74 \cdot 10^{-1}$	8.11	$2.48 \cdot 10^{-2}$	3.50

Cramers *i col.* (2001) estudiaren la transferència intensiva d'oxigen amb ejectors venturi amb el mètode de determinació dinàmic de desabsorció d'oxigen. Els autors provaren l'efecte de variar el tub de mescla (variant la relació del diàmetre del tub de baixada envers l'altura, i també variant l'altura del tub de mescla i el diàmetre del broquet) i l'ús de diferents broquets. En el seu treball, van determinar que a l'augmentar la longitud del tub de mescla augmentava la transferència d'oxigen.

4.4.2.3. Efecte del cabal d'aigua usant un jet venturi

Usant el jet venturi com a sistema d'aeració s'han estudiat tres pressions de la bomba d'aigua de 1.0, 1.6 i 2.2 bar, equivalents a cabals de 22.0, 26.0 i 34.0 l min⁻¹, respectivament. A l'augmentar el cabal del fluid primari augmenta la SAE, de 0.418 a 0.471 kg O₂ h⁻¹ kW⁻¹ (Taula 20). Els valors obtinguts de la SAE són inferiors als calculats en sistemes d'aeració basats en jets de 1.70 kg O₂ h⁻¹ kW⁻¹ (USEPA, 1989), i jets confinats 0.92-3.9 kg O₂ h⁻¹ kW⁻¹ (Tojo i Miyanami, 1982).

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

La SOTE mitjana obtinguda amb el jet venturi és superior l'obtinguda amb l'ejector venturi, d'un 7.24 %. El rendiment en la compressió del gas a l'operar el jet venturi està en el rang de 4.61-5.13 %. La SOTR augmenta a l'augmentar el cabal d'aigua subministrat al jet (Figura 48), similarment al comportament dels ejectors venturi.

Taula 20: Cabals de líquid i gas aspirat, rendiment en la compressió del gas, SAE i SOTE a l'operar amb pressions de 1.0, 1.6 i 2.2 bar amb el jet venturi.

P_{bomba} (bar)	F_L (l min ⁻¹)	F_G (l min ⁻¹)	η (%)	SAE (kg O ₂ h ⁻¹ kW ⁻¹)	SOTE (%)
1.0	22.0	23.0	5.13	$4.18 \cdot 10^{-1}$	7.10
1.6	26.0	30.0	4.69	$4.76 \cdot 10^{-1}$	7.33
2.2	34.0	39.0	4.61	$4.71 \cdot 10^{-1}$	7.28
Mitjana				$4.55 \cdot 10^{-1} \pm 7.0 \%$	$7.24 \pm 1.68 \%$

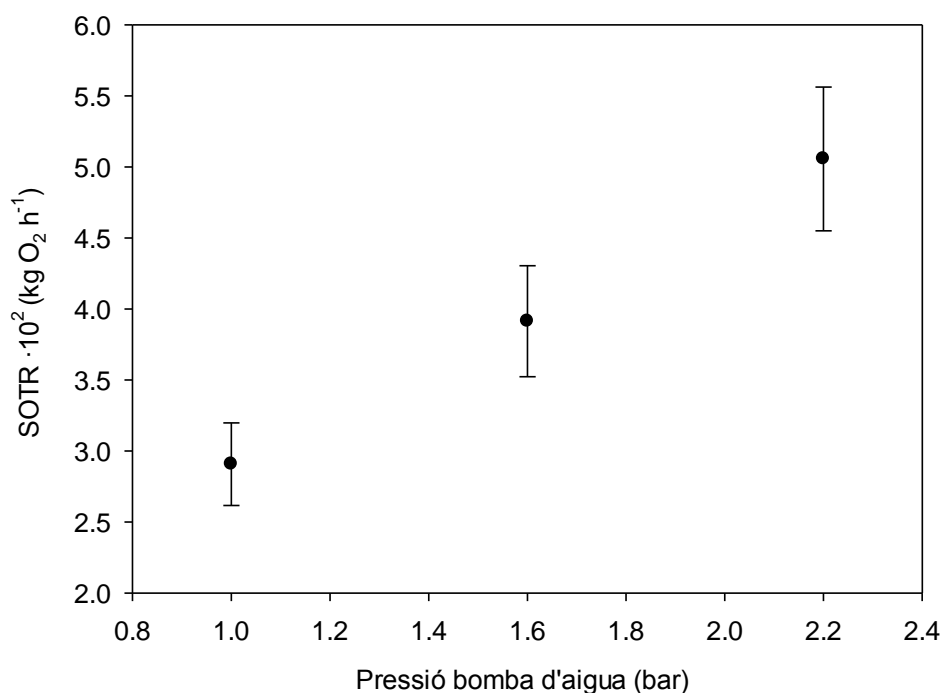


Figura 48: SOTR en funció de la pressió subministrada per la bomba d'aigua usant el jet venturi.

Al determinar la pèrdua de càrrega efectuada pel jet venturi amb els tres cabals d'aigua estudiats, el punt de màxima depressió es dona al punt **a** de mostreig (Figura 34). A partir d'aquest punt es recupera la pressió al llarg del tub de baixada fins al punt de mostreig **c** (Figura 49). En aquest cas no s'observa cap tram on només es donin pèrdues per fregament. La depressió obtinguda amb el jet està en el rang dels valors obtinguts amb els experiments amb els ejectors venturi. El perfil de pressió obtingut al llarg del jet és similar al reportat per Rahman *i col.* (2010), que va concloure que la màxima depressió es donava al punt d'entrada del jet. Tot i això, en el seu estudi la recuperació de la pressió es donava a la sortida del tram divergent, mentre que en el present estudi la recuperació total es dona al final del tub de baixada.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

Les depressions màximes absolutes obtingudes estan en el rang de -3032 a -8085 Pa (-0.03 a -0.08 atm), similars als -3000 a -4800 Pa (-0.03 - 0.05 atm) obtinguts per Kandakure *i col.* (2005), que van treballar amb un jet venturi subministrant un cabal de líquid de 42-75 l min⁻¹, aspirant un cabal de gas en el rang de 16-26 l min⁻¹.

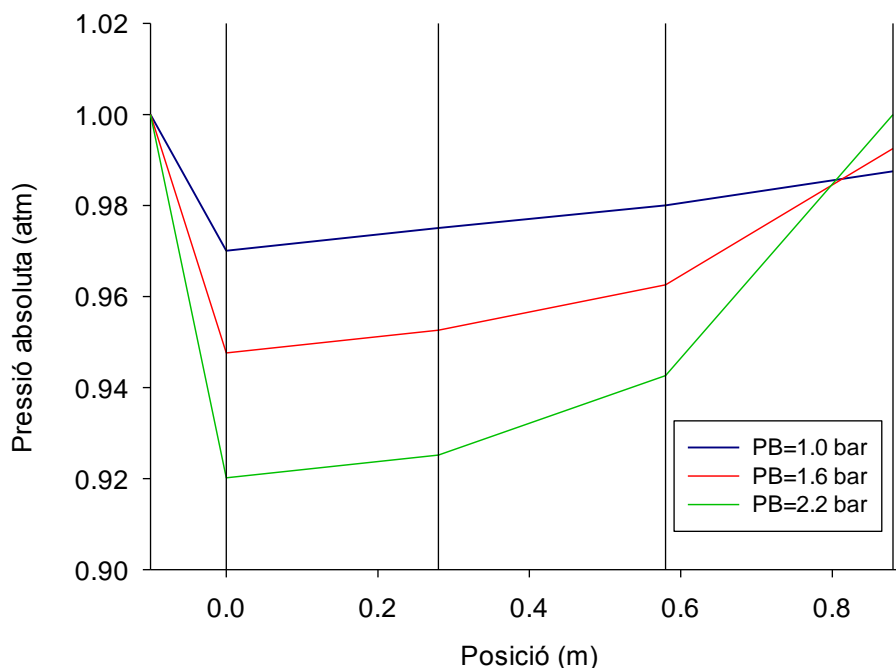


Figura 49: Pressió absoluta als punts de mostreig per al jet venturi, operant amb pressions de la bomba (PB) de 1.0, 1.6 i 2.2 bar.

4.4.2.4. Efecte de la pressió de treball usant dispositius venturi

Per tal d'avaluar l'efecte de la pressió de treball sobre la transferència d'oxigen, s'han realitzat experiments en un rang de pressió de 0.0 a 0.5 bar relatius a l'interior del dipòsit de separació, corresponents a les condicions de treball del BFP (capítol 0). Per tal que els experiments fossin comparables, s'ha treballat amb el mateix cabal de gas aspirat de 20.0 l min⁻¹. A l'augmentar la pressió a l'interior del dipòsit s'augmenta la contrapressió a la sortida del venturi i, per tant, amb un mateixa pressió subministrada per la bomba d'aigua, el cabal de gas aspirat disminueix d'acord amb el publicat per Mandal *i col.* (2005). Per mantenir constant el cabal de gas aspirat s'ha augmentat el cabal d'aigua recirculat, treballant en el rang 24.0 a 42.5 l min⁻¹ d'aigua amb l'ejector 2, i en el rang de 22.0 a 42.0 l min⁻¹ usant el jet venturi. S'han determinat la SAE, la SOTE i el hold up operant en aquestes condicions (Taula 21). Dels resultats obtinguts cal destacar la variació de l'eficiència energètica a l'augmentar la pressió. S'observa una reducció en la SAE al passar de treballar a pressió atmosfèrica a treballar a 0.1 bar relatius, degut a l'elevat increment en la potència necessària per vehicular l'aigua, respecte el lleuger creixement de la SOTR, que augmenta lentament amb la pressió de treball. Al treballar a pressions superiors a 0.1 bar s'observà un increment en la SAE i la SOTE a l'augmentar la pressió de treball.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

Taula 21: Cabal de líquid, SAE, SOTE i hold up obtinguts al treballar en un rang de pressions de 0.0-0.5 bar relatius amb l'ejector 2 i el jet venturi

Dispositiu	P _{dipòsit} (bar)	F _L (l min ⁻¹)	SAE (kg O ₂ h ⁻¹ kW ⁻¹)	SOTE (%)	hold up (-)
Ejector 2	0.0	24.0	3.52·10 ⁻¹	6.02	0.45
	0.1	31.0	2.47·10 ⁻¹	6.78	0.39
	0.2	36.0	2.91·10 ⁻¹	9.30	0.36
	0.3	38.0	3.25·10 ⁻¹	10.96	0.34
	0.4	42.0	3.18·10 ⁻¹	11.85	0.32
	0.5	42.5	3.58·10 ⁻¹	13.49	0.32
Jet venturi	0.0	22.0	4.18·10 ⁻¹	8.16	0.48
	0.1	30.0	3.78·10 ⁻¹	10.06	0.40
	0.2	40.0	3.27·10 ⁻¹	11.61	0.33
	0.3	37.0	3.76·10 ⁻¹	12.36	0.35
	0.4	40.0	3.90·10 ⁻¹	13.84	0.33
	0.5	42.0	4.21·10 ⁻¹	15.70	0.32

S'observa un increment superior al 50 % de la transferència d'oxigen a l'augmentar la pressió de treball relativa de 0.0 a 0.5 bar (Figura 50). Cramers i Beenackers (2001) estudiaren l'efecte de la densitat del gas sobre la transferència d'oxigen, per tal de simular condicions similars a les que es donen al treballar amb un sistema multifàsic a una pressió superior a l'atmosfèrica. Els autors van concloure que a l'augmentar la densitat del gas augmentava el $K_{L,a}$. Aquest fet el van corroborar amb la teoria de Levich (1965) que postula que a l'augmentar la densitat del gas disminueix el diàmetre de bombolla i, per tant, augmenta l'àrea interfacial, fet que provoca un increment del conjunt coeficient-àrea. Tanmateix, del present estudi cal destacar que l'increment en la transferència d'oxigen a l'augmentar la pressió de treball, es pot veure afectada per l'increment en el cabal del líquid de recirculació. A l'augmentar el cabal de fluid primari augmenta la depressió creada pel venturi i, per tant, augmenta la força impulsora de la transferència d'oxigen, també augmenta la turbulència, fet que incrementa el contacte entre les fases gas i líquid. Els valors obtinguts indiquen que l'augment en el consum energètic en el subministrament d'oxigen, en el rang de pressions absolutes de 0.0-0.5 bar, queda compensat per l'increment en la quantitat d'oxigen transferit.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

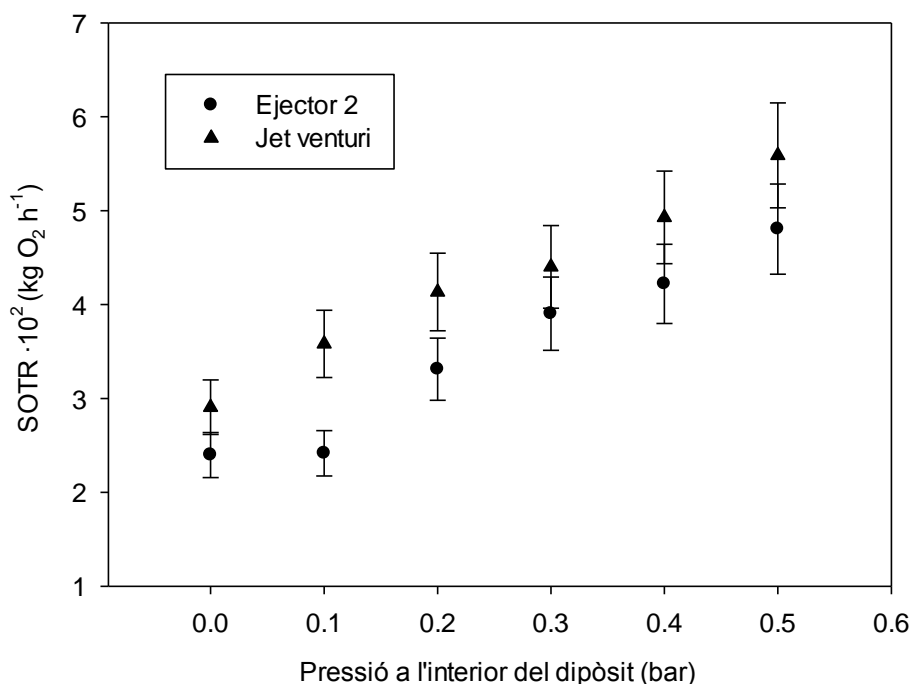


Figura 50: Efecte de la pressió a l'interior del dipòsit sobre la transferència d'oxigen usant el l'ejector 2 i el jet venturi

4.4.2.5. Efecte de la concentració de sulfat a la fase líquida usant dispositius venturi

S'ha estudiat l'efecte que té l'increment en la concentració de sulfat (0, 200, 400, 600, 800 i 1000 mg l⁻¹), sobre els paràmetres relacionats amb la transferència de matèria. Aquest estudi s'ha efectuat operant l'ejector venturi 2 i el jet venturi amb tres pressions de treball de la bomba d'aigua de 1.0, 1.6 i 2.2 bar (Figura 51 i Figura 52). Com pot observar-se la concentració de sulfat a la fase líquida no presenta un efecte remarcable sobre la transferència d'oxigen. De la mateixa manera Tobajas i Garcia-Calvo (2000), van concloure que la concentració de sals i glucosa no afectava a la transferència d'oxigen en medis de fermentació.

Al avaluar el comportament del jet venturi en relació a la concentració de sulfat a la fase líquida, s'observa un lleuger descens de la transferència d'oxigen a l'augmentar la concentració de sulfat a la fase líquida (Figura 52). Tanmateix, cal destacar que el descens observat és inferior a l'error en la mesura del K_{La} (10 %) i, per tant, es pot considerar que, també en aquest cas, l'efecte de la concentració de sulfat a la fase líquida és negligible sobre la transferència d'oxigen.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

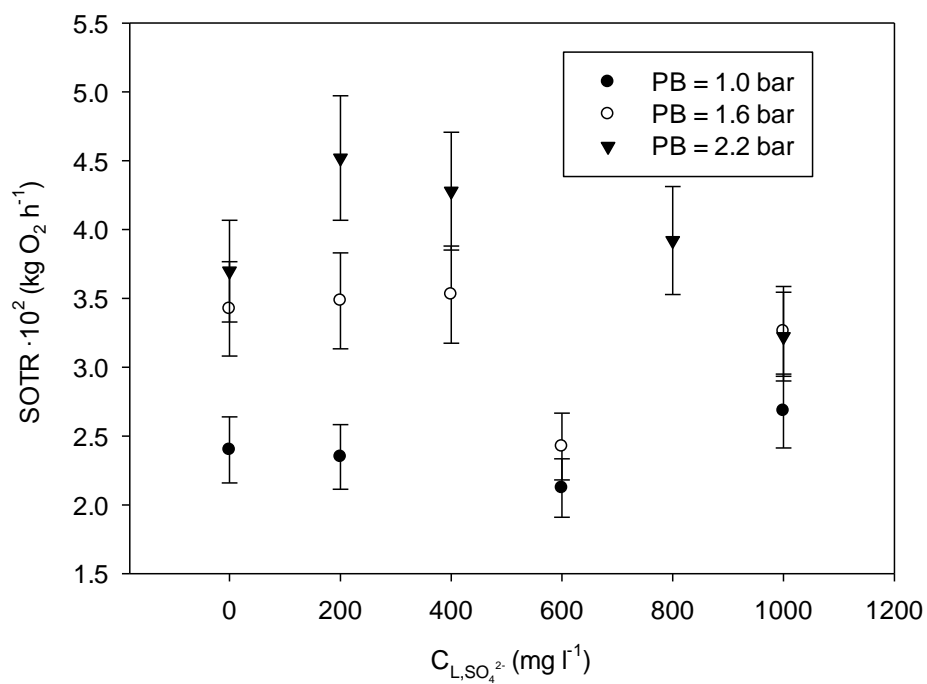


Figura 51: Efecte de la concentració de sulfat ($C_{L,SO_4^{2-}}$) sobre la transferència d'oxigen usant l'ejector 2, amb tres pressions de la bomba d'aigua (PB).

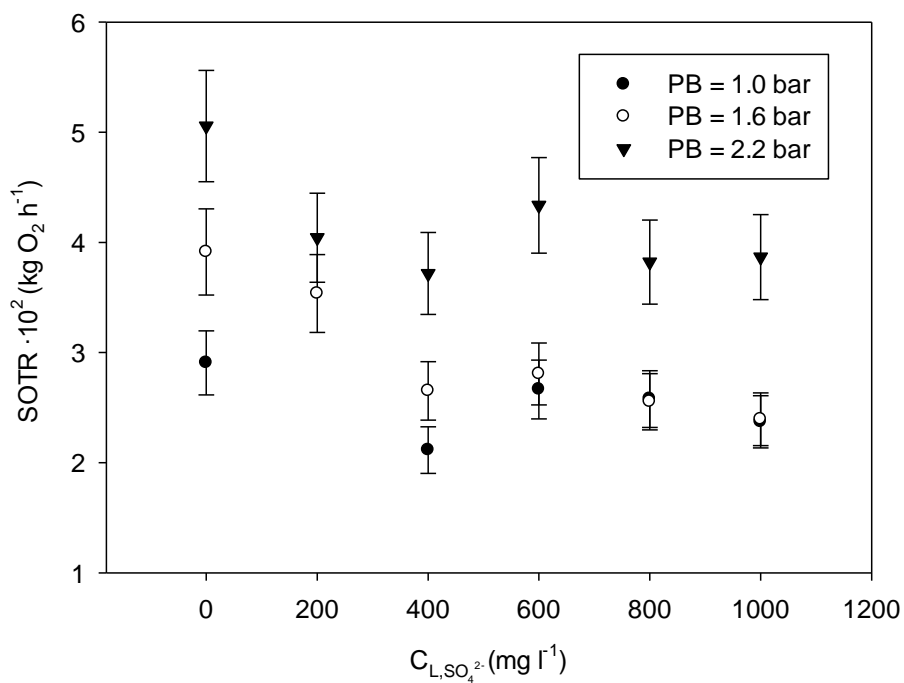


Figura 52: Efecte de la concentració de sulfat ($C_{L,SO_4^{2-}}$) sobre la transferència d'oxigen usant el jet venturi, amb tres pressions de la bomba d'aigua (PB).

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

4.4.3. Caracterització de la transferència d'oxigen usant un difusor de membrana

Un estudi similar, als efectuats amb l'ejector i el jet venturi, ha estat realitzat per a caracteritzar un difusor de membrana com a dispositiu d'aeració. S'han realitzat experiments subministrant diferents cabals d'aire, amb pressió superior a l'atmosfèrica a l'interior del dipòsit, tot i variant la concentració de sulfat a la fase líquida, afegint una fase no aquosa sòlida com a vector de transferència i finalment, subministrant oxigen pur enlloc d'aire.

4.4.3.1. Efecte del cabal d'aire

S'han testat 11 cabals d'aire en el rang de 20.0 a 112.0 l min⁻¹. Els primers 7 cabals són equivalents als usats amb els experiments amb els dispositius venturi, per tal de poder comparar els tres equips.

A la Taula 22 es mostra la SAE i la SOTE obtingudes a l'operar en el rang de cabals especificats. S'observa que tant la SAE com la SOTE presenten una major variació que en els experiments realitzats amb els dispositius venturi. Aquest fet pot ésser degut al diferent comportament hidrodinàmic de l'equip. Tot i les grans variacions observades, tant la SAE com la SOTE disminueixen en el rang de 20.0-36.0 l min⁻¹, assolint un màxim de la SAE i el SOTE de 0.71 kg O₂ h⁻¹ kW⁻¹ i 10.64 %, respectivament, amb un cabal de 39 l min⁻¹. Aquest canvi sobtat pot ésser degut a l'agitació de la fase líquida provocada per l'entrada de les bombolles d'aire.

Taula 22: SAE i SOTE en funció del cabal d'aire subministrat amb el difusor.

F_G (l min⁻¹)	SAE (kg O₂ h⁻¹ kW⁻¹)	SOTE (%)
20.0	7.35·10 ⁻¹	10.76
23.5	6.72·10 ⁻¹	9.90
26.0	5.90·10 ⁻¹	8.71
31.0	6.19·10 ⁻¹	9.20
33.5	6.09·10 ⁻¹	9.06
36.0	5.80·10 ⁻¹	8.65
39.0	7.10·10 ⁻¹	10.64
60.0	6.42·10 ⁻¹	9.80
80.0	5.95·10 ⁻¹	9.35
100.0	5.54·10 ⁻¹	9.00
112.0	5.14·10 ⁻¹	8.57
Mitjana	6.20·10 ⁻¹ ± 10.6 %	9.42 ± 8.1 %

La SOTR obtingut augmenta amb el cabal d'aire subministrat, i igual que en el cas de la SAE i la SOTE, a partir d'un cabal de 39.0 l min⁻¹ s'observa un canvi de comportament, amb una millor transferència d'oxigen, associat a una disminució en relació a l'eficàcia energètica i de la transferència (Figura 53).

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

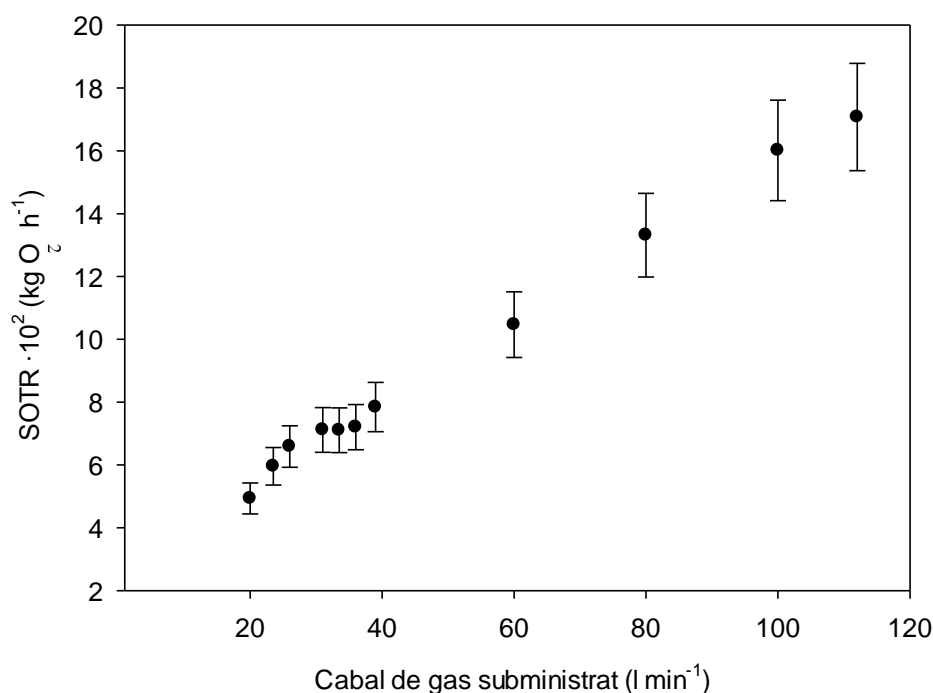


Figura 53: Efecte del cabal d'aire subministrat amb el difusor sobre la transferència d'oxigen usant el difusor de membrana.

4.4.3.2. Efecte de la pressió de treball

Pels experiments amb una pressió de treball superior a l'atmosfèrica usant el difusor, s'ha treballat en un rang de pressió relativa a l'interior del tanc de 0.0-0.5 bar, subministrant un cabal d'aire de 20.0 l min⁻¹ (condicions similars a les emprades per als dispositius venturi). En aquest cas per mantenir el cabal d'aire constant s'ha augmentat la pressió d'entrada de l'aire al difusor. Tant la SAE com la SOTE presenten una variació negligible a l'augmentar la pressió al tanc (Taula 23). Les desviacions en les mesures del SAE i el SOTE (inferiors a un 5 %), demostren que l'increment de la pressió a l'interior del dipòsit presenta un efecte negligible sobre la transferència d'oxigen.

Taula 23: SAE i SOTE obtinguts a l'operar el difusor amb un cabal d'aire de 20.0 l min⁻¹, en un rang de pressions de 0.0-0.5 bar relatius a l'interior del tanc.

P_{dipòsit} (bar)	SAE (kg O₂ h⁻¹ kW⁻¹)	SOTE (%)
0.0	8.81 · 10 ⁻¹	12.94
0.1	8.67 · 10 ⁻¹	12.88
0.2	8.55 · 10 ⁻¹	12.79
0.3	8.22 · 10 ⁻¹	12.38
0.4	8.01 · 10 ⁻¹	12.17
0.5	7.74 · 10 ⁻¹	11.87
Mitjana	8.33 · 10 ⁻¹ ± 4.9 %	12.5 ± 3.47 %

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

Amb la quantitat d'oxigen transferit succeeix el mateix. Així, en el rang de pressions estudiat la variació de la SOTR és negligible (Figura 54). Els resultats obtinguts a l'augmentar la pressió de treball amb el difusor de membrana no corroboren els resultats obtinguts per Han i Al-Dahhan (2007), que van treballar en un rang de pressions de 1.0-10.0 bar. Els autors conclouen que a l'augmentar la pressió (en el rang d'estudi) s'incrementa el k_{La} , degut a l'increment en l'àrea de transferència. Similarment, Letzel i Stankiewicz (1999), operant amb rang de pressions de 1.0-13.0 bar, van observar que el coeficient de transferència de matèria augmentava considerablement en relació a l'increment de la pressió. Tanmateix, el rang de pressions testat en el present estudi és molt inferior al publicat a la bibliografia.

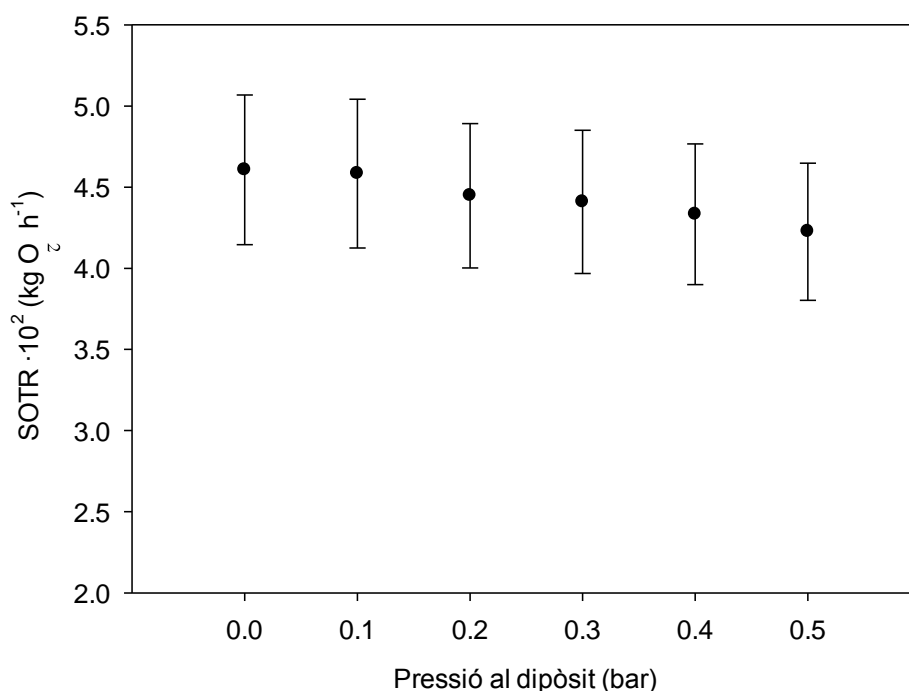


Figura 54: Efecte de la pressió de treball sobre la transferència d'oxigen usant el difusor de membrana.

4.4.3.3. Efecte de la concentració de sulfat a la fase líquida

S'ha estudiat l'efecte de la concentració de sulfat a la fase líquida operant el difusor en un rang de concentracions de 0-1000 mg l⁻¹ de sulfat (aquestes condicions són iguals a les usades en els experiments amb l'ejector venturi i el jet venturi, capítol 4.4.2.5, subministrant cabals d'aire de 20.0, 30.0 i 40.0 l min⁻¹ (Figura 55). A l'augmentar la concentració de sulfat a la fase líquida augmenta la transferència d'oxigen. Aquests resultats són similars als obtinguts per Painmanakul i Hérbard (2008), que treballaren en un rang de concentració de 4000-20000 mg l⁻¹ de sal, i observaren un increment de la transferència d'oxigen a l'augmentar la concentració de sal, justificant que l'augment en l'àrea interfacial és veu més afectada que l'efecte positiu sobre el k_L .

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

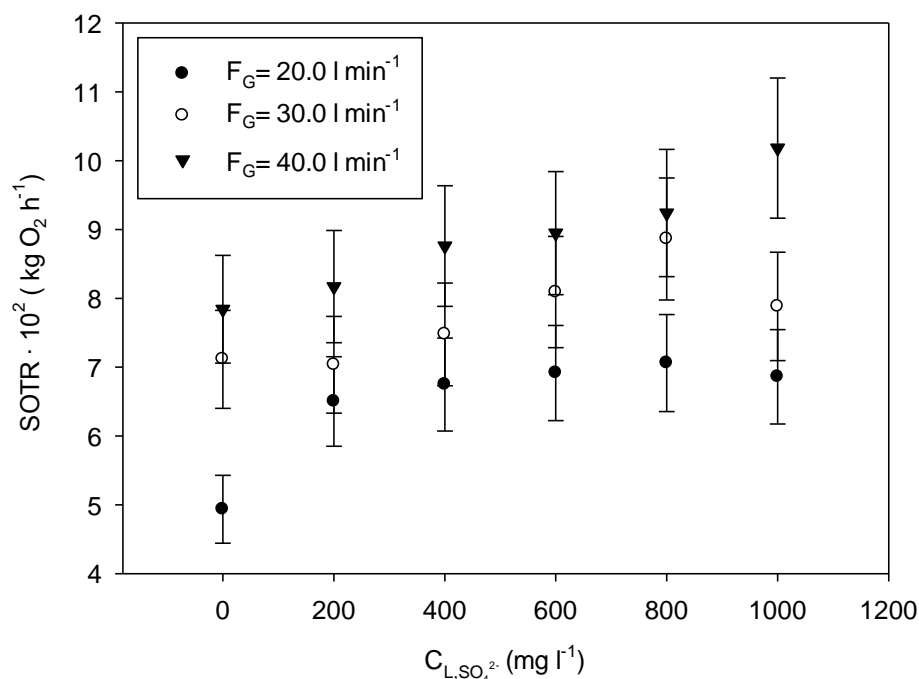


Figura 55: Efecte de la concentració de sulfat a la fase líquida en el rang de 0-1000 mg l⁻¹ subministrant cabals d'aire de 20.0, 30.0 i 40.0 l min⁻¹ al difusor.

4.4.3.4. Efecte de l'addició d'una fase no aquosa

L'efecte de l'addició d'un vector de transferència s'ha realitzat mitjançant l'addició de diferents percentatges en volum (0, 1, 3, 5, 7 i 9 %) de Desmopan[®] a la fase líquida, tot i subministrant cabals de 50.0, 70.0 i 90.0 l min⁻¹ d'aire amb el difusor. Cal destacar el canvi sobtat de tendència en la SOTR a partir d'un 3 % (v/v) de Desmopan[®] (Figura 56). Fins a un 3 % (v/v) de fase no aquosa, la quantitat d'oxigen transferit augmenta, a partir d'aquest punt es detecta un descens de la SOTR a l'augmentar el volum de vector de transferència afegit. Aquests resultats són similars als obtinguts per Quijano *i col.* (2009), que estudiaren la transferència d'oxigen en un sistema multifàsic usant oli de silicona com a vector, els autors conclouen que fins a un 10 % v/v d'oli de silicona la transferència d'oxigen augmenta, amb volums de fase no aquosa superiors van observar un descens en la transferència. Tanmateix, per sobre del 3 % (v/v) de fase no aquosa la transferència d'oxigen decau pels experiments amb cabals d'aire de 50 i 70.0 l min⁻¹.

El descens marcat en la transferència d'oxigen a l'augmentar la concentració de la segona fase, ha estat corroborat per altres autors. En aquest sentit, Albal *i col.* (1983) observaren que fins a un 5 % (v/v) de fase no aquosa la transferència augmentava, mentre que a l'addicionar més fase no aquosa la transferència es veia desfavorida. Mena *i col.* (2011) en el seu estudi amb una columna de bombolleig usant esferes buides de vidre com a fase no aquosa, observaren un augment de la transferència de matèria en un rang de 2-3 % (v/v) de fase no aquosa.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

La reducció en la transferència d'oxigen a l'addicionar certa quantitat de fase no aquosa pot estar relacionada amb l'augment de la viscositat aparent, ja que a elevades viscositats la turbulència del líquid disminueix, traduint-se en una menor velocitat de transferència (Lee i Foster, 1990). Els experiments amb un cabal de 90.0 l min^{-1} van presentar un comportament similar al reportat pels altres cabals, però en aquest cas la transferència s'incrementà fins que es va superar el 5 % (v/v) de fase no aquosa, indicant que la concentració òptima de fase no aquosa que es pot afegir al sistema dependrà del cabal d'aire subministrat, ja que, a l'augmentar el cabal de gas augmenta la turbulència a la fase líquida. L'addició d'un 3 % (v/v) de Desmopan[®] provoca un increment mitjà en la transferència d'oxigen d'un 32 %.

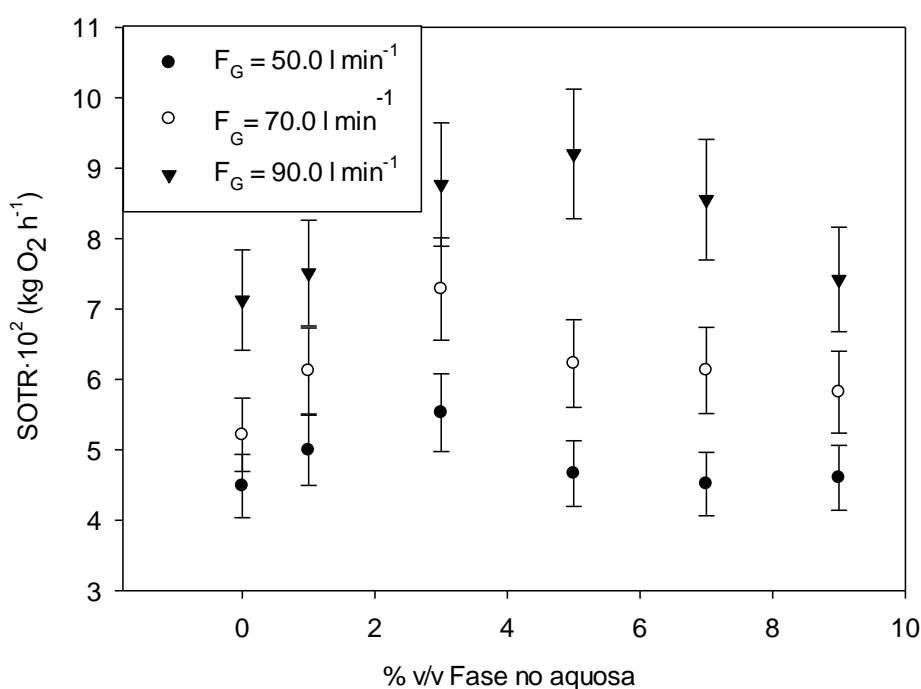


Figura 56: Efecte de l'addició d'una fase no aquosa en concentracions en un rang de 0-9 % (v/v) sobre la transferència d'oxigen, per cabals de 50, 70 i 90 l min^{-1} d'aire, subministrats amb el difusor.

4.4.3.5. Ús d'oxigen pur

S'ha estudiat l'efecte de subministrar oxigen pur enlloc d'aire, per tal d'avaluar si es millora la transferència d'oxigen. El cabal d'oxigen estudiat està en el rang de $4.0\text{-}8.0 \text{ l min}^{-1}$, que equival a la quantitat d'oxigen subministrada amb $19.0\text{-}39.0 \text{ l min}^{-1}$ d'aire (Figura 57). Aquest rang de cabals és el mateix que en els experiments amb l'ejector venturi. Usar la quantitat equivalent d'oxigen assegura que l'oxigen subministrat és el mateix que al usar aire. Al subministrar la quantitat equivalent d'oxigen s'obté una transferència d'oxigen menor que a l'usar l'aire equivalent (Figura 57). Aquest fet pot ésser degut a la suma de dos fenòmens. Per una banda a la reducció en la superfície de contacte gas-líquid a l'usar un cabal volumètric menor (es considera que la mida de les bombolles no canvia al treballar amb aire o oxigen pur), i per altra banda a la reducció en

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

la turbulència deguda a la reducció en el cabal subministrat a l'usar oxigen pur. Aquests resultats han estat corroborats en experiments en un RCTA per Pinelli *i col.* (2010), que observà que l'increment del k_L no es compensava amb la reducció de l'àrea de contacte, degut a la disminució del hold up. Havelka *i col.* (1997) van estudiar la transferència d'oxigen obtinguda al treballar amb el mateix hold up usant oxigen pur i aire, van observar una millora del 50 % en la transferència al treballar amb oxigen pur. Tanmateix, si la transferència d'oxigen segueix la tendència mostrada a la Figura 57, usant el mateix cabal volumètric d'oxigen pur o aire, la transferència seria major amb l'oxigen pur. L'aprofitament energètic en el procés d'aeració és superior usant oxigen pur, amb un SAE de $3.31 \text{ kg O}_2 \text{ h}^{-1} \text{ kW}^{-1}$ enfront els $0.62 \text{ kg O}_2 \text{ h}^{-1} \text{ kW}^{-1}$ de l'aire. És important considerar també que l'ús d'oxigen pur comporta un cost addicional que no existeix a l'usar aire.

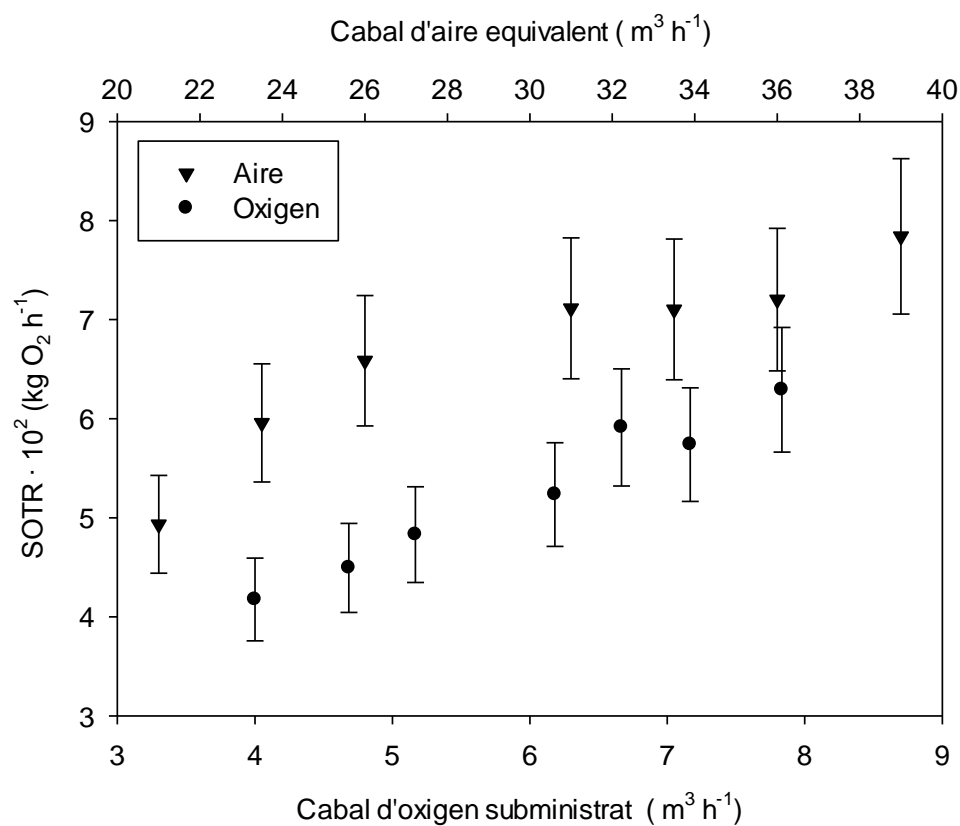


Figura 57: SOTR obtingut a l'usar aire, $19.0-39.0 \text{ l min}^{-1}$, o la quantitat equivalent d'oxigen pur, $4.0-8.0 \text{ l min}^{-1}$, emprant el difusor.

4.5. Comparativa dels dispositius intensius d'aeració

A la Figura 58 es mostra la SOTR obtingut a l'operar els tres equips usats: el difusor de membrana, el jet venturi i l'ejector venturi 2. Els tres dispositius presenten la mateixa tendència a l'increment de la SOTR quan s'augmenta el cabal de gas. La quantitat d'oxigen transferit pels dispositius venturi és lleugerament inferior al subministrat pel difusor.

4. Caracterització de la transferència d'oxigen usant dispositius intensius d'aeració

Al comparar la SAE i la SOTE obtinguts amb els tres equips (Taula 24), s'observa el mateix comportament que al comparar la SOTR. El difusor és l'equip que va proporcionar una millor transferència d'oxigen amb un menor consum d'energia i un millor aprofitament de l'oxigen subministrat, seguit del jet venturi i l'ejector. Tanmateix, la implementació del difusor al reservori d'un biofiltre percolador no és recomanable, degut a la presència de partícules sòlides (biomassa i sofre) a la fase aquosa, que podrien obturar els porus l'equip. Per aquest motiu és interessant considerar l'ús d'un jet venturi en aquest tipus de sistemes minimitzant els problemes operacionals que poden comportar sistemes de transferència con el difusor, obtenint eficàcies comparables.

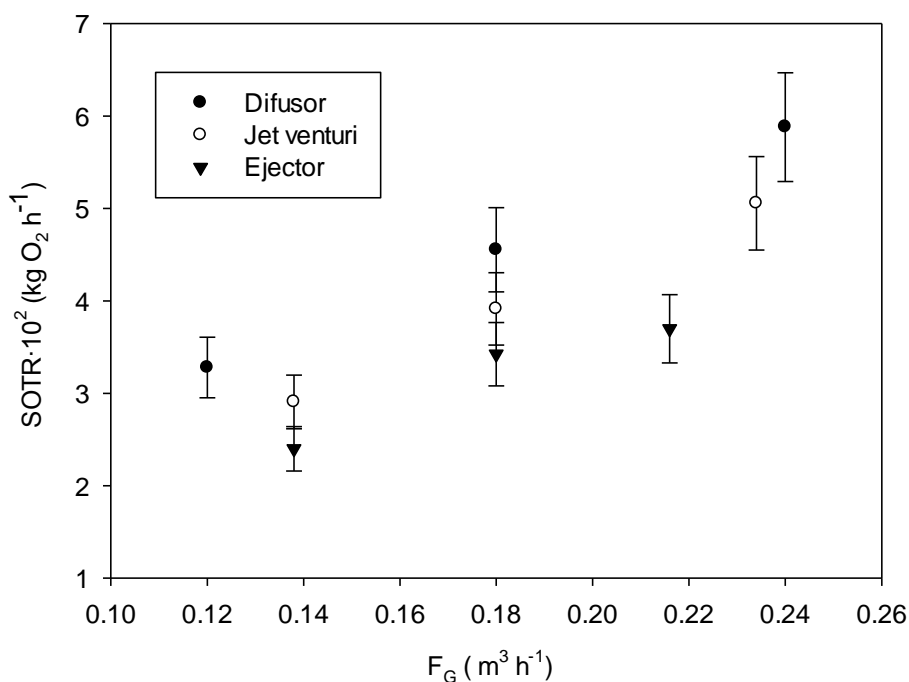


Figura 58: SOTR obtingut a l'usar 3 cabals de gas en el rang de 20.0-40.0 l min⁻¹ usant el difusor, el jet venturi i l'ejector venturi.

Taula 24: SAE i SOTE obtinguts amb els experiments de transferència d'oxigen usant el difusor, el jet venturi i l'ejector venturi.

Equip	SAE (kg O ₂ h ⁻¹ kW ⁻¹)	SOTE (%)
Difusor	$6.20 \cdot 10^{-1} \pm 10.6 \%$	$9.42 \pm 8.1 \%$
Jet venturi	$4.55 \cdot 10^{-1} \pm 7.0 \%$	$7.24 \pm 1.68 \%$
Ejector venturi	$3.53 \cdot 10^{-1} \pm 3.91 \%$	$6.02 \pm 6.38 \%$

4.6. Conclusions

Els resultats obtinguts amb l'ejector 2 mostren que la concentració de sulfat i la longitud del tub de baixada presenten un efecte negligible sobre la transferència d'oxigen. Per altra banda, un increment de 0.5 bar de pressió a l'interior del dipòsit suposa un increment del 50 % de la transferència d'oxigen, amb un increment del consum energètic de sols el 1.7 %. En relació a la profunditat de submersió del tub s'ha observat que la SOTR augmenta lleugerament, amb grans desviacions, mentre que la SAE i la SOTE augmenten clarament a l'augmentar la profunditat de submersió.

A l'operar el jet venturi s'ha obtingut una SOTR en el rang de $2.8-5.2 \cdot 10^{-2} \text{ kg O}_2 \text{ h}^{-1}$. El comportament del jet venturi és similar al de l'ejector davant d'un increment de la pressió a l'interior del dipòsit (augment de la SOTR i de la SOTE a l'augmentar la pressió de treball). La transferència de matèria es veu afavorida amb la pressió, mentre que el rendiment energètic presenta un comportament no lineal, degut a l'increment simultani del consum energètic i la quantitat d'oxigen transferida. De manera similar, els resultats obtinguts a l'incrementar la concentració de sulfat a l'aigua demostren que aquest paràmetre, en el rang d'estudi, és negligible sobre la transferència d'oxigen.

Dels experiments realitzats amb el difusor se n'extreu que a l'usar l'oxigen equivalent enlloc d'aire, la quantitat d'oxigen transferit disminueix degut a la reducció en l'àrea interfacial. L'augment de la pressió a l'interior del dipòsit de 0.0 a 0.5 bar provoca un efecte negligible sobre la quantitat d'oxigen transferit, contràriament a l'observat amb els dispositius venturi. S'ha detectat un increment del 34 % de la SOTR a l'augmentar la concentració de sulfat a la fase líquida fins a 1000 mg l^{-1} . En relació a l'addició d'una fase no aquosa, s'ha determinat el màxim increment de la transferència (d'un 32 %) per a una concentració del 3 % en v/v de vector de transferència (Desmopan[®]). Per a concentracions superiors s'observa un descens en l'eficàcia de la transferència.

Entre els diferents dispositius el que ofereix una major eficàcia en la transferència d'oxigen és el difusor. Tanmateix, tenint en compte que l'aplicació d'un difusor en un biofiltre percolador és poc recomanable, degut a les dificultats operacionals que pot suposar l'acumulació de sòlids sobre la membrana, el jet venturi serà l'equip intensiu de transferència d'oxigen usat per a la seva implantació en el biofiltre percolador presentat al capítol 0, ja que ofereix una lleugera millora en termes de SOTR, SAE i SOTE que l'ejector venturi 2, i no significativament diferents als determinats pel difusor.

5. EFECTE DE LA MILLORA DE LA TRANSFERÈNCIA D'OXIGEN EN UN BIOFILTRE PERCOLADOR A ESCALA INDUSTRIAL

RODRIGUEZ, G., DORADO, A. D., FORTUNY, M., GABRIEL, D. i GAMISANS, X. Biotrickling filters for biogas sweetening: Oxygen transfer improvement for a reliable operation. *Process Safety and Environmental Protection*. [en premsa]

5.1. Introducció

D'acord amb el que s'ha explicat al capítol 0 el BFP de la EDARM (Estació Depuradora d'Aigües Residuals de Manresa i St. Joan de Vilatorrada) presentava un elevat dèficit d'oxigen a la fase líquida, que provocava l'acumulació de sofre elemental al material de rebliment (Capítol 0). Al capítol 0 s'han comparat tres equips intensius d'aeració, en condicions d'operació similars a les que es donen en biofiltració, per tal de determinar si els dispositius venturi poden ser aplicats al tractament biològic d'altres càrregues de sulfur. En aquest sentit, l'equip escollit per a ser implementat al biofiltre a escala industrial ha estat el jet venturi. En aquest punt cal decidir quin tipus de configuració seria la més apte per al correcte funcionament de l'equip. Es proposen dues configuracions del dispositiu venturi:

- Instal·lar el venturi a la sortida de la bomba d'aigua de recirculació. D'aquesta manera s'oxigena la fase líquida que arriba a les dutxes, Figura 59-a.
- Instal·lar una nova bomba centrífuga que permeti l'entrada de la mescla aire-aigua directe a la fase líquida del reservori del biofiltre, Figura 59-b.

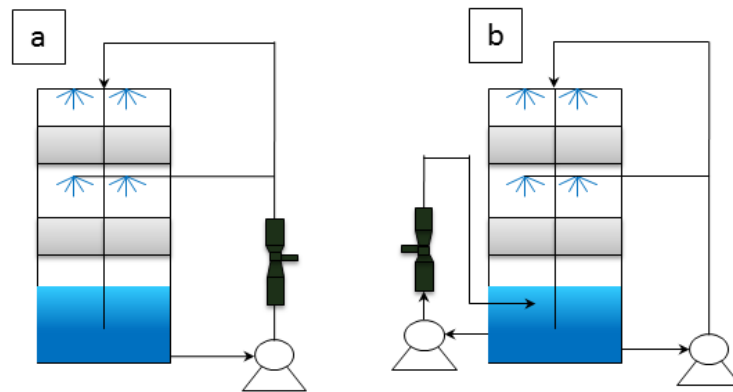


Figura 59: Possibles configuracions del dispositiu venturi per subministrar l'oxigen a la fase líquida. a. Aprofitament de la bomba d'aigua de recirculació pel subministrament de l'oxigen a la fase líquida que va a parar a les dutxes. b. Instal·lació d'una nova bomba d'aigua, subministrament de l'oxigen al reservori del biofiltre.

Per tal de decidir quina de les dues configuracions és la més adequada, s'han efectuat els càlculs del cabal d'aigua necessari per subministrar l'oxigen estequiomètric per tal d'eliminar el sulfur d'hidrogen d'un cabal de biogàs de $80 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, amb un rang de concentracions de H_2S de 500 a 3000 ppm_v (Taula 25). Aquestes són les condicions habituals en la majoria d'escenaris possibles en l'operació del biofiltre d'estudi. Per a la configuració **a** s'ha calculat la velocitat de pas del líquid a través del biofiltre (TLV), ja que velocitats de circulació de la fase aquosa superiors a 10 m h^{-1} (Kim i Deshusses, 2008), o 20 m h^{-1} (Kennes i Veiga, 2001), donen lloc a l'arrossegament de la biomassa adherida al material de rebliment. S'ha determinat que usant la configuració **a**, i per tal d'eliminar una concentració superior a 1500 ppm_v de H_2S caldria superar els 10 m h^{-1} de TLV. Per aquest motiu, s'ha considerat que la configuració més adequada és la **b**, tot i el

5. Efecte de la millora de la transferència d'oxigen en un biofiltre percolador a escala industrial

cost addicional associat al consum i compra de la nova bomba d'aigua. Addicionalment, l'ús de la configuració **b** evita interferències entre el reg del biofiltre i l'entrada d'aire, ja que es realitzen amb dues bombes separades. Cal tenir present que amb la configuració **a**, quan no fos necessari subministrar aire al sistema s'aturaria el subministrament de líquid a les dutxes. Aquest problema es podria solucionar instal·lant una T a la sortida de la bomba de recirculació. Una branca aniria directament a les dutxes i a l'altre s'instal·laria el jet venturi, amb una vàlvula connectada al sistema de control, que efectuaria la regulació del cabal d'aigua que passaria pel venturi, subministrant la mescla bifàsica directament al reservori del BFP. Tanmateix, aquesta solució es va descartar degut a les dificultats tècniques que presentaria aquest tipus de control.

*Taula 25: Càlcul teòric del cabal d'aigua necessari per subministrar l'oxigen per a eliminar de 500 a 3000 ppm_v de H₂S, amb un cabal de biogàs de 80 m³ h⁻¹ i TLV que s'obtidria a l'usar la configuració **a**.*

H ₂ S (ppm _v)	F _G (m ³ h ⁻¹)	F _L (m ³ h ⁻¹)	TLV (m h ⁻¹)
500	4.78	4.29	3.23
1000	9.56	8.57	6.46
1500	14.34	12.86	9.69
2000	19.12	17.14	12.92
2500	23.91	21.43	16.15
3000	28.69	25.72	19.38

Per tal de poder comparar el funcionament de l'equip abans i un cop efectuades les modificacions, es presenten en aquest apartat els resultats corresponents a la darrera operació prèvia a les modificacions. En aquest sentit, es mostraran diferents estratègies encaminades a la millora del funcionament de l'equip. En concret, un descens de pH, amb l'objectiu de minimitzar el consum d'aigua, i un experiment d'oxidació biològica del sofre elemental acumulat durant un període de temps d'operació amb dèficit d'aportació d'oxigen. Posteriorment es compara el funcionament de l'equip subministrant l'aire mitjançant un compressor i amb un jet venturi.

5.2. Materials i mètodes: modificacions efectuades al BFT industrial

A partir de la configuració triada segons el criteri descrit anteriorment, es va decidir implementar el jet venturi subministrant la fase aquosa oxigenada directament a la fase líquida. A la Figura 60 es mostra l'antic sistema de subministrament d'oxigen al biofiltre, mitjançant un compressor que subministrava l'aire directament a la fase líquida del reservori del BFP (a) i el nou sistema basat en el jet venturi (b).

Per a la implementació del jet venturi al BFP s'han efectuat un seguit de modificacions que es descriuen a continuació. S'ha instal·lat una bomba centrífuga (Inbeat, MPN 50-32-160) equipada amb un inversor (Marem Aplicacions i Serveis SL, Nord SK500E) per proporcionar l'energia motriu necessària per tal d'aspirar aire amb el venturi. També s'ha

afegit un nou rotàmetre (Georg Fischer, Model 335) per realitzar la lectura del cabal d'aire aspirat, i un jet venturi de 2 polzades de diàmetre (Venturi Pumps, Model 484 water jet exhauster). Per tal de poder controlar la quantitat d'aire que entra al sistema s'ha instal·lat un sensor d'oxigen a la fase gas (% v/v) (Ortat, ExTox 0-25 % KE). Aquest sensor envia la mesura de l'oxigen a un controlador programable (B&R Automation, model X20CP1483-1). S'ha fixat una consigna d'un 3 % d'oxigen (v/v) a la sortida del BFP, d'aquesta manera s'assegura que el procés biològic té suficient oxigen per a la degradació del sulfur d'hidrogen fins a sulfat, i a més a més, s'evita que es dilueixi el biogàs en excés. A l'apartat de materials i mètodes del capítol 0 es descriuen la resta d'elements de l'equip que no s'han modificat.

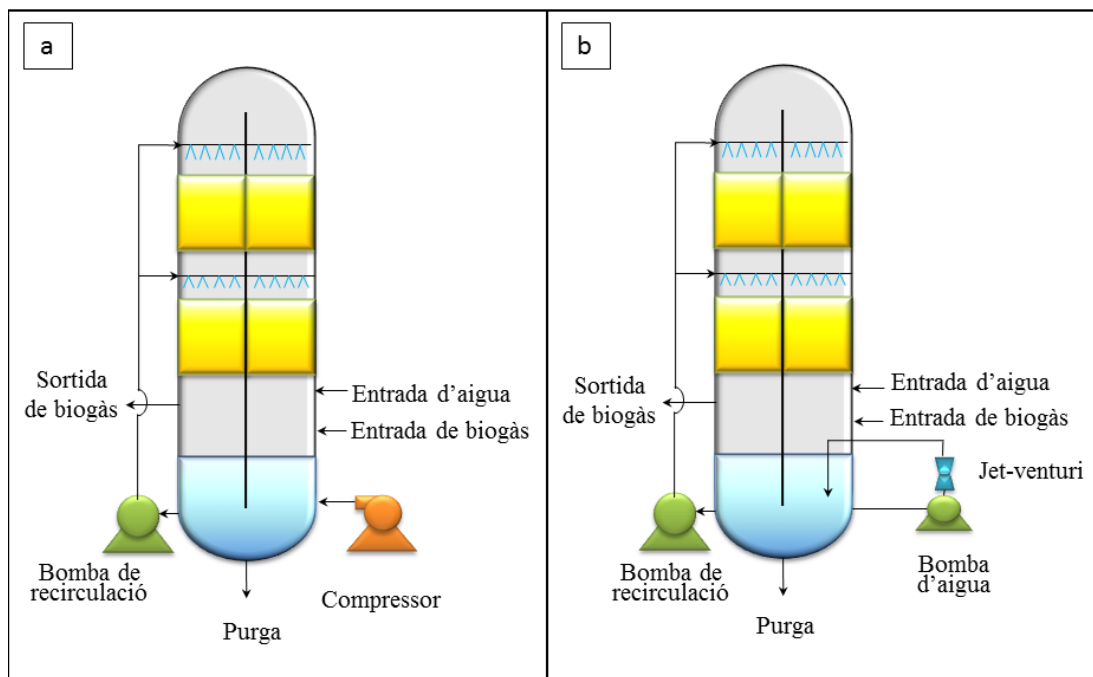


Figura 60: Esquema del BFP de la EDAR de Manresa i St. Joan de Vilatorrada. a. Subministrant l'oxigen amb el compressor. b. Subministrant l'oxigen amb el jet-venturi.

5.3. Resultats

A continuació es mostren els resultats obtinguts en el període d'operació des del 12 de juliol de 2011 fins el 12 de setembre de 2012 (Taula 26). L'operació (anomenada D) va tenir una durada de 195 dies; el dia 118 d'operació es va reduir el pH d'operació 0.8 unitats, l'operació a pH 2.6 s'anomenarà D1, i a pH 1.8 D2. Al llarg del període F, de 21 dies, es va estudiar l'efecte de mantenir l'aeració sense càrrega de contaminant sobre el sofre acumulat. El dia 5 de juny de 2012 es va posar en funcionament el BFP amb el jet venturi per subministrar aire al sistema. Tanmateix, al llarg de l'operació es va determinar que hi havia una elevada quantitat de sofre al material de rebliment, provinent d'una operació prèvia (no mostrada en aquest treball). Finalment el dia 12 de setembre es realitza una parada de neteja.

5. Efecte de la millora de la transferència d'oxigen en un biofiltre percolador a escala industrial

El període on s'avalua el comportament del sistema amb el venturi compren un total de 58 dies d'operació (entre el 21 de setembre i el 19 de novembre de 2012), anomenat període G.

Taula 26: Postes en marxa del BFP entre juliol de 2011 i setembre de 2012.

Inici	Final	Dies	Comentaris	Nomenclatura
12/7/11	7/11/11	118	pH d'operació de 2.6	D1
7/11/11	23/1/12	78	Baixada del pH d'operació a pH de 1.8	D2
24/1/12	14/2/12	21	Neteja biològica del sofre acumulat	E
5/6/12	12/9/12	99	Primera operació amb el jet venturi, no mostrada en aquest document	F
21/9/12	19/11/12	58	Segona operació amb el jet venturi	G

5.3.1. Efecte del pH d'operació

Com ja s'ha comentat anteriorment la regulació del pH es realitza mitjançant l'addició d'aigua de sortida de la depuradora. Tanmateix, si aquest equip estigués instal·lat en un emplaçament on l'aigua representés un cost seria interessant reduir el consum. En aquest sentit, s'ha realitzat una reducció de 0.8 unitats del pH d'operació, per tal de disminuir el consum d'aigua, avaluant si en aquestes condicions es dona limitació del procés biològic degut a l'acumulació de subproductes. A la Figura 61 es mostra el pH i el contingut en sulfat durant l'operació D. El dia 118 d'operació es baixà la consigna de pH de 2.6 a 1.8. Al disminuir el pH d'operació s'acumula més sulfat a la fase líquida, ja que la seva renovació és menor. Aquest increment en la concentració mitjana de sulfat ha estat de 869 a 3351 mg l⁻¹ de sulfat (amb un increment del 285 %), durant les operacions a pH 2.6 (D1) i 1.8 (D2), respectivament.

Chaiprapat *i col.* (2011) van operar un biofiltre on la regulació del pH d'operació era discontinua, començaven l'experiment a pH 4.5 fins a pH 1, moment en el qual aportaven medi mineral nou al sistema. Van mesurar concentracions de sulfat de l'ordre de 26000 mg l⁻¹ de sulfat a la fase líquida, amb limitació del procés biològic per un pH d'operació inferior a 1. La reducció en l'eficàcia d'eliminació al disminuir el pH d'operació, la relacionen amb el descens de la solubilitat de l'oxigen i el sulfur d'hidrogen a la fase líquida, degut a l'increment de la força iònica. En el rang de pH estudiats en el present estudi no s'ha observat en cap cas limitació del procés biològic. Tot i les fallades del sistema de regulació de pH, sobretot en el període d'operació a pH 2.6 (D1), no es detecta cap efecte sobre l'eficàcia d'eliminació de l'equip, demostrant la robustesa del sistema davant variacions puntuals del pH d'operació.

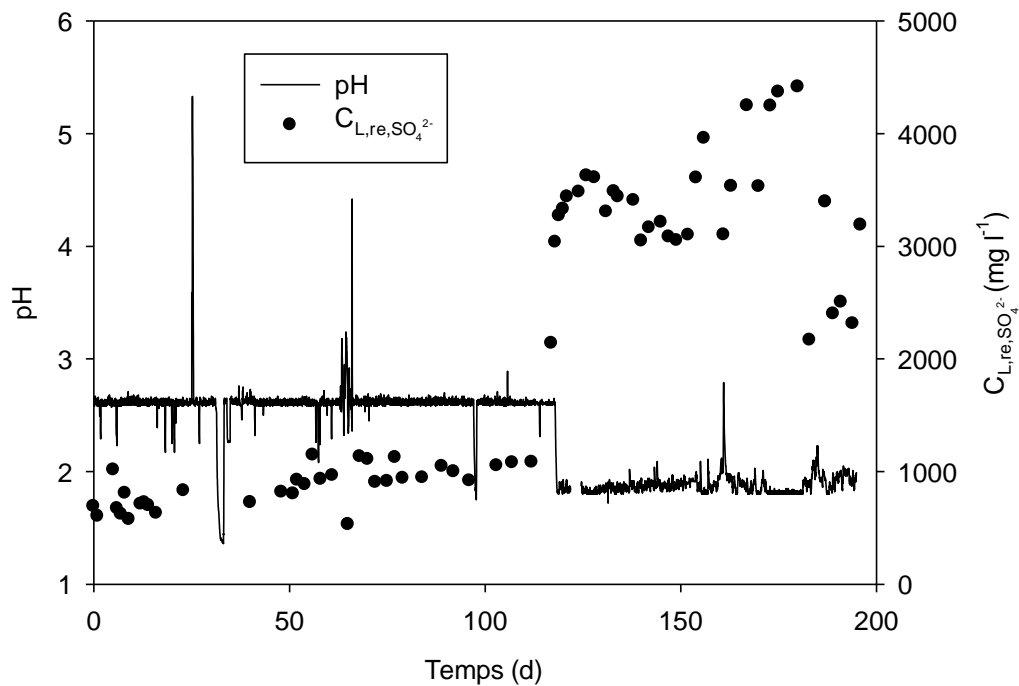


Figura 61: Evolució del pH d'operació i el sulfat a la fase líquida ($C_{L, re, SO_4^{2-}}$) durant les operacions D1 i D2.

A la Taula 27 es mostren les variables d'operació mitjanes al treballar a pH 2.6 (des de la posta en marxa fins el dia 118, període D1) i a pH 1.8 (del dia 118 al 195, període D2). Durant l'operació a pH de 2.6 el consum mitjà diari d'aigua fou de $19.5 \pm 6.1 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$, la disminució de 0.8 unitats de pH es va traduir en un estalvi de $15 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ d'aigua. Tot i l'elevada càrrega de contaminant durant el període operant a pH de 1.8, s'observa com en aquest període la capacitat d'eliminació és superior; succeeix el mateix amb el % de conversió a sulfat. Aquesta millora en l'eliminació pot estar relacionada amb la major concentració d'oxigen dissolt detectada a la recirculació a l'operar a un pH de 1.8 (1.4 mg l^{-1} d'OD), tot i que els ratis d' O_2/H_2S subministrats van ser de 36 i 23, pels períodes D1 i D2, respectivament. És a dir, el període amb una major concentració d'oxigen dissolt (D2) correspon al període durant el qual es va subministrar una menor quantitat d'oxigen, fet que no respon al comportament habitual de l'equip. Addicionalment, aquest fet és contrari al que altres autors han observat, ja que a l'augmentar la força iònica de la fase líquida disminueix la solubilitat de l'oxigen (Schumpe *i col.*, 1978).

5. Efecte de la millora de la transferència d'oxigen en un biofiltre percolador a escala industrial

Taula 27: Variables d'operació al treballar amb una consigna de pH de 2.6 (D1) i de 1.8 (D2).

Operació	D1	D2	Unitats
pH	2.60 ± 0.18	1.88 ± 0.07	-
Cabal d'aire	25.0 ± 4.2	22.1 ± 5.7	m ³ h ⁻¹
Oxigen dissolt	1.0 ± 0.9	1.4 ± 1.1	ppm
Metà	53 ± 7	51 ± 6	% v v ⁻¹
Consum d'aigua	19.5 ± 6.1	4.3 ± 1.0	m ³
Cabal de biogàs	1780 ± 396	1875 ± 397	m ³ h ⁻¹
H₂S entrada	1954 ± 454	2556 ± 334	ppm _v
H₂S sortida	52 ± 126	58 ± 158	ppm _v
Sulfat	869 ± 179	3351 ± 551	mg SO ₄ ²⁻ l ⁻¹
RE	94 ± 11	98 ± 7	%
EC	50 ± 17	72 ± 22	g m ⁻³ h ⁻¹
IL	56 ± 16	78 ± 23	g m ⁻³ h ⁻¹
Rati O₂/H₂S	36 ± 8	23 ± 2	mol O ₂ mol H ₂ S ⁻¹
Conversió a sulfat	44 ± 19	52 ± 19	%

Al comparar les dades obtingudes en els dos períodes d'operació s'observa que no existeix inhibició del procés biològic degut a l'acumulació de subproductes (sulfat), a la fase líquida, ni degut al descens del pH d'operació. A la literatura es troben algunes informacions contradictòries pel que fa a la concentració inhibidora de sulfat a la fase líquida. Jin *i col.* (2005a) treballaren amb un BFP reblert amb anells tipus Pall de polipropilè per tal d'eliminar concentracions de H₂S en el rang de 0-290 ppm_v, obtenint una eficàcia d'eliminació del 95 % en un rang de pH de 4-7. L'eficàcia disminuí fins al 87 % al disminuir el pH d'operació en el rang de 2-3. Els autors trobaren que existia inhibició del procés biològic a pH baixos i amb concentracions elevades de sulfat (a un pH de 2 el contingut en sulfat de la fase aquosa fou de 1900 mg l⁻¹, inferior a la concentració de sulfat obtinguda en aquest estudi a pH 1.8). Altres autors, operant en un rang de pH de 1.8 a 2.5 (Kim i Deshusses, 2005) i pH 1.0-2.0 (Duan *i col.*, 2006) conclouen que és possible treballar a pH baixos, sempre hi quan no es treballi a pH inferior a 1 unitat. Dels resultats obtinguts en el present estudi se n'extreu que la reducció en 0.8 unitats de pH és factible i desitjable, si l'estalvi del consum d'aigua és un factor crític. Addicionalment s'ha detectat una major conversió a sulfat i una major eficàcia d'eliminació, tot i que, amb les dades de les que es disposa no es pot assegurar que aquests fets estiguin relacionats només amb la reducció del pH d'operació.

5.3.2. Efecte de la parada de la càrrega de contaminant sobre el sofre acumulat

L'acumulació de sofre elemental conjuntament amb la càrrega de contaminant durant els 76 dies de l'operació a $\text{pH}=1.8$, operació D2, es mostra a la Figura 62. La línia vertical indica el dia que es va parar l'entrada de biogàs per realitzar l'oxidació biològica del sofre acumulat (operació E). Cal assenyalar que el dia 42 de l'operació D2 es va canviar el compressor, per tasques de manteniment. A partir d'aquest moment, el cabal d'entrada d'aire al sistema disminuï de 24.90 a $13.39 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Aquesta disminució en la quantitat d'aire subministrat va provocar un increment en l'acumulació de sofre elemental a l'equip. Aquest fet és coherent amb el que ja s'ha comentat anteriorment, i també amb els resultats publicats per Janssen *i col.* (1997) i Alcántara *i col.* (2004b) que demostraren que la quantitat d'oxigen transferit és el factor clau en la formació de sofre elemental.

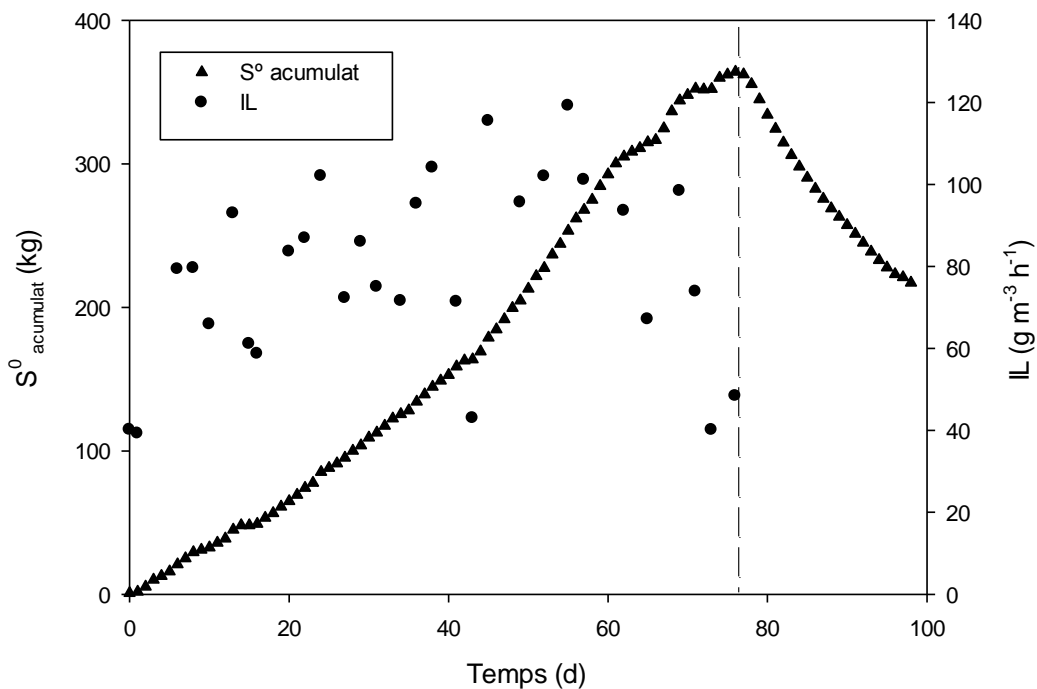


Figura 62: Acumulació de sofre i càrrega de contaminant (IL) al llarg de l'operació a $\text{pH}=1.8$, D1. A partir de la línia discontinua es mostra l'oxidació biològica del sofre elemental, E.

Entre els dies 62 i 66 d'operació s'observa una disminució en la producció de sofre elemental, que està relacionada amb la disminució en el cabal de biogàs tractat (i en conseqüència amb la càrrega de contaminant). La conversió mitjana a sofre elemental durant aquest període fou del 48 % (amb un rati mitjà de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ de 6), superior al 37 % reportat per Fortuny *i col.* (2010), treballant forçant l'acumulació de sofre elemental en un BFP a escala laboratori, similar al que es presenta en aquest estudi ($\text{EBRT}=180 \text{ s}$), subministrant ratis d' $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ de 23.6-1.5.

5. Efecte de la millora de la transferència d'oxigen en un biofiltre percolador a escala industrial

Rattanapan *i col.* (2009) van operar dos biofiltres a escala laboratori empacats amb carbó actiu per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen. En el seu treball van observar una eliminació del 100 % del contaminant al subministrar un rati d'oxigen sulfur d'hidrogen de 175 mols O_2 mols H_2S^{-1} . Després de 60 dies d'operació van detectar una acumulació de sulfat al material de rebliment de 33.9 g l^{-1} i 11.2 g l^{-1} de sofre elemental, obtenint una conversió a sulfat del 75 % (calculat en base a les concentracions de sulfat i sofre al material de rebliment). Els valors de conversió a sulfat d'aquest treball són superiors als reportats en l'anomenat estudi, cal tenir present però el major rati d'oxigen subministrat.

Una conversió del 48 % a sofre implica que al final de l'operació s'havien acumulat 364 kg de sofre elemental a l'interior del BFP. Aquest fet provocà l'obturació del llit, que es traduí en un increment de la pèrdua de càrrega a través del llit, de 3.3 cm de columna d'aigua per metre de llit, el dia 1 d'operació a 25.6 cm el dia 76. Els càlculs teòrics de la reducció de la porositat del llit indiquen que al final de l'operació la porositat era de 0.86, mentre que a l'inici de l'operació era de 0.9. Aquesta reducció en la porositat no justifica per si sola l'increment de la pèrdua de càrrega. Es decidí parar l'equip per tal de determinar l'eficàcia d'un procediment de neteja biològica d'acord amb el procediment desenvolupat per Fortuny *i col.* (2010). Els autors estudiaren si era possible oxidar el sofre acumulat al material de rebliment parant l'alimentació de sulfur d'hidrogen, subministrant aire al sistema i recirculant la fase líquida, en condicions de neutralitat. El seu estudi partia de la base de que el sofre elemental és un producte intermedi en la degradació del sulfur d'hidrogen a sulfat i que, per tant, si es donen les condicions necessàries és possible oxidar el sofre a sulfat, d'acord amb l'equació 11. Al sisè dia del procés de neteja biològica Fortuny *i col.* (2010) van obtenir un 57 % de conversió del sofre acumulat a sulfat, amb una velocitat màxima de conversió de 3.53 mmols $S-SO_4^{2-} h^{-1} l$ de llit⁻¹.

En el present estudi es va estudiar l'oxidació biològica del sofre acumulat en condicions àcides (pH=1.8), subministrant un cabal d'aire de $13.05 \pm 4.1 m^3 h^{-1}$, corresponent a una concentració mitjana d'oxigen dissolt a la recirculació de 7 mg l^{-1} , i parant l'entrada de biogàs al BFP. Els dos primers dies d'operació l'oxidació del sofre elemental acumulat va ser més lenta que pels següents dies, suggerint un període d'aclimatació dels microorganismes (Figura 62). El consum màxim de sofre elemental observat fou de 10.65 kg $S^0 dia^{-1}$, després del període d'aclimatació. Aquesta velocitat de consum disminuï fins a 2.21 kg $S^0 dia^{-1}$ el dia 19 de la neteja biològica. La disminució en la velocitat d'oxidació del sofre està relacionada amb la disponibilitat del sofre elemental per part dels microorganismes. En aquest sentit Tichý *i col.* (1994) van estudiar la degradació de sofre elemental, biològic i no biològic, observant que el sofre elemental biològic presenta un comportament hidrofílic (contràriament al sofre elemental no biològic). Aquesta és la clau de l'oxidació biològica del sofre elemental produït en la degradació biològica del sulfur d'hidrogen, ja que els microorganismes necessiten l'adhesió a la superfície del sofre elemental per tal d'oxidar-lo a sulfat.

Després de 21 dies de parada de l'entrada de contaminant, es va eliminar un 40.3 % del sofre acumulat. Aquest valor és inferior al reportat per Fortuny *i col.* (2010) que obtingué un 57 % d'oxidació del sofre acumulat al sisè dia. Els valors inferiors obtinguts en aquest estudi són deguts a factors externs detectats a l'equip durant la neteja biològica. Com per exemple la temperatura ambient, la qual fou inferior a 0 °C en alguns dies d'aquest període.

El període d'estudi ha permès avaluar també l'efecte de les pases sobre el procés biològic, donat que els equips industrials sovint operen de forma discontinua (parades per vacances o caps de setmana). En aquest sentit al llarg de l'operació del BFP de la EDARM s'han donat situacions de mal funcionament d'alguns dels equips, que han provocat la parada de l'equip durant certs períodes de temps. S'ha observat que per parades inferiors a 15 dies el procés biològic es recupera en menys de 24 hores, obtenint-se una % RE del 100. Aquests resultats corroboren els publicats per Fortuny *i col.* (2011) que van observar una recuperació del 99 % de la RE 4 hores després d'haver tornat a engegar el sistema després d'una parada curta. També Liu *i col.* (2013) reporten un temps de recuperació del sistema de 2 dies després d'una parada de 5 dies, mentre que Zhang *i col.* (2009) hores van determinar que el sistema tardava 4 dies en recuperar-se al efectuar parades de 24. Una recuperació tant ràpida, després d'una parada tant llarga, no havia estat reportada amb anterioritat.

5.3.3. Operació del biofiltre percolador de la EDAR de Manresa i St. Joan de Vilatorrada amb el jet venturi com a sistema d'aeració

S'han realitzat dues operacions usant el jet venturi com a sistema d'aeració. Tanmateix els resultats de la primera operació no es presenten en aquest treball, ja que abans d'aquesta operació hi havia una elevada quantitat de sofre acumulat al material, la qual cosa emmascararia els resultats. Aquesta acumulació de sofre portà a una aturada de l'equip per tal de procedir a la neteja del material de rebliment.

La posta en funcionament de l'operació G va tenir una durada de 10 dies (Figura 63). En ocasions anteriors la posta en marxa havia estat més ràpida. Aquest fet possiblement està relacionat amb l'increment de la concentració d'entrada de sulfur d'hidrogen el dia 3 d'operació, que probablement fou conseqüència de la neteja manual de l'equip. Cal assenyalar que el sofre extret de l'equip fou retornat a la capçalera de la depuradora, i posteriorment, va ésser reduït a sulfur d'hidrogen durant el procés de digestió anaeròbica, augmentant la concentració de H₂S del biogàs a tractar. Aquesta pujada sobtada de la concentració va durar fins el dia 25 d'operació, moment en el qual la concentració de sulfur d'hidrogen és va estabilitzar (amb valors d'aproximadament unes 2000 ppm_v). L'eficàcia d'eliminació es mantingué, en general, per sobre del 98 % a partir del dia 10 d'operació.

5. Efecte de la millora de la transferència d'oxigen en un biofiltre percolador a escala industrial

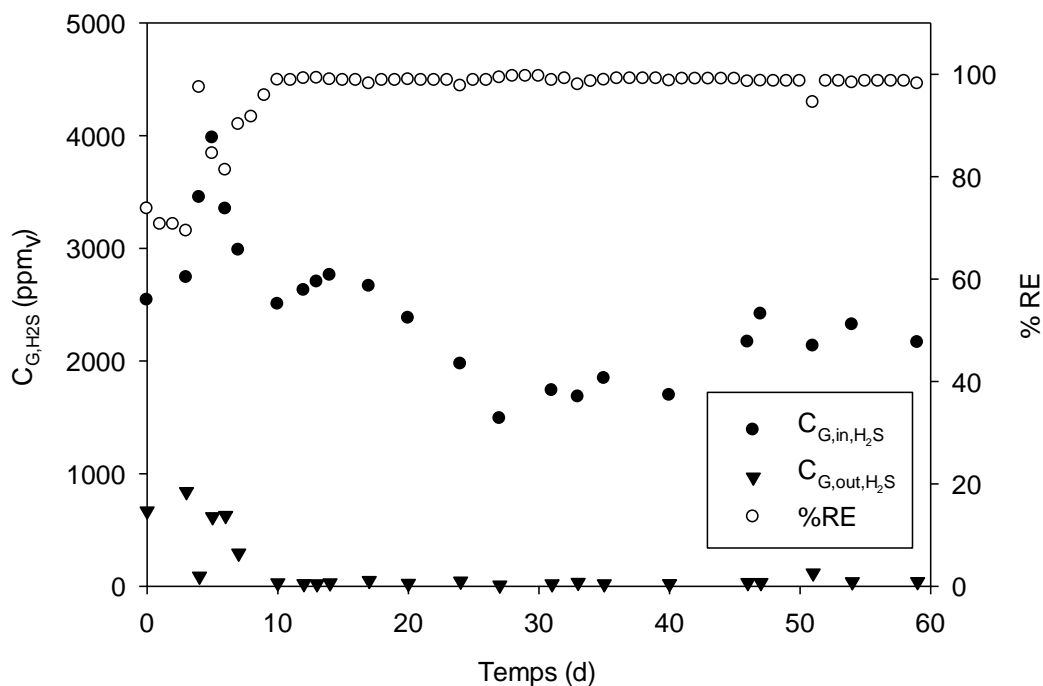


Figura 63: Eficàcia d'eliminació, concentració de sulfur d'hidrogen a l'entrada (C_{G,in,H_2S}) i la sortida (C_{G,out,H_2S}) durant l'operació amb el jet venturi com a sistema d'aeració, operació G.

A la Taula 28 es mostra una comparativa dels paràmetres principals mitjans de les operacions amb el compressor i el jet venturi. L'operació amb el compressor que s'usa a mode comparatiu pertany al període D2, corresponent a l'operació a pH=1.8. La reducció en el cabal d'aire aportat al sistema amb el jet venturi fou d'un 370 %, comparat amb l'aire subministrat amb el compressor. El percentatge de metà a la sortida del BFP va ser superior a l'usar el jet venturi, per la menor dilució del biogàs. Aquest fet és de vital importància pel que fa a l'aprofitament energètic del biogàs, una menor dilució implica un major poder calorífic del biogàs. A més a més, l'operació amb el jet venturi es caracteritzà per una menor variació del % de metà a la sortida, ja que oferia unes condicions de treball més estables. El consum d'aigua va augmentar un 77 % al treballar amb el jet, degut a la major producció de protons respecte les operacions anteriors (major conversió a sulfat). S'observa també una reducció en la capacitat d'eliminació mitjana a l'operar amb el jet venturi, donada per la reducció en la càrrega d'entrada de contaminant. S'ha registrat un augment del 32 % del percentatge de conversió a sulfat, tot i la reducció en el rati d'oxigen sulfur d'hidrogen subministrat del 23 al 5. Per tant resulta obvi que a l'operar l'equip amb el jet venturi com a sistema d'aeració, s'obté un increment de la transferència d'oxigen. Tanmateix la concentració d'oxigen dissolt mesurada a la recirculació ha estat molt similar pels dos períodes.

5. Efecte de la millora de la transferència d'oxigen en un biofiltre percolador a escala industrial

Taula 28: Paràmetres de l'operació del BFP usant el compressor i el jet venturi com a sistemes d'aeració

Variable	Sistema d'aeració (Operació)		Unitats
	Compressor (D2)	Jet venturi (G)	
pH	1.88 ± 0.07	1.82 ± 0.02	-
Cabal d'aire	22.1 ± 5.7	4.7 ± 2.1	m ³ h ⁻¹
Oxigen dissolt	1.4 ± 1.1	1.5 ± 1.6	mg l ⁻¹
% Metà	51 ± 6	57 ± 3	% v/v
Consum d'aigua	4.3 ± 1.0	7.6 ± 2.7	m ³ d ⁻¹
Cabal de biogàs	1875 ± 397	1746 ± 434	m ³ d ⁻¹
H ₂ S entrada	2556 ± 334	2468 ± 398	ppm _v
H ₂ S sortida	58 ± 158	29 ± 16	ppm _v
Sulfat	3351 ± 551	2040 ± 408	mg SO ₄ ²⁻ l ⁻¹
RE	98 ± 7	99 ± 1	%
EC	72 ± 22	66 ± 18	g m ⁻³ h ⁻¹
Càrrega	78 ± 23	67 ± 20	g m ⁻³ h ⁻¹
Rati O ₂ /H ₂ S	23 ± 2	5 ± 1	mol O ₂ mol H ₂ S ⁻¹
Conversió a sulfat	52 ± 19	69 ± 43	%

Els primers 4 dies de l'operació el % d'oxigen a la fase gas (v/v) va ser, en general, superior al 2 %, ja que el consum d'oxigen per part del procés biològic era baix (Figura 64). Aquest fet també es corrobora amb la disminució del cabal d'aire subministrat els primers dies de la posta en funcionament, degut a que no hi havia consum d'oxigen i, per tant, el sistema arribava a la consigna i parava l'entrada d'aire. A partir del cinquè dia d'operació el % d'oxigen a la fase gas (v/v) es situà entre 1-2 %. Les dades presentades confirmen la teoria de que el procés ja estava aclimatat el dia 5 d'operació, i que per causa de l'augment en la concentració d'entrada de sulfur d'hidrogen el procés no es va estabilitzar fins el dia 10 d'operació, obtenint % RE superiors al 99 %.

5. Efecte de la millora de la transferència d'oxigen en un biofiltre percolador a escala industrial

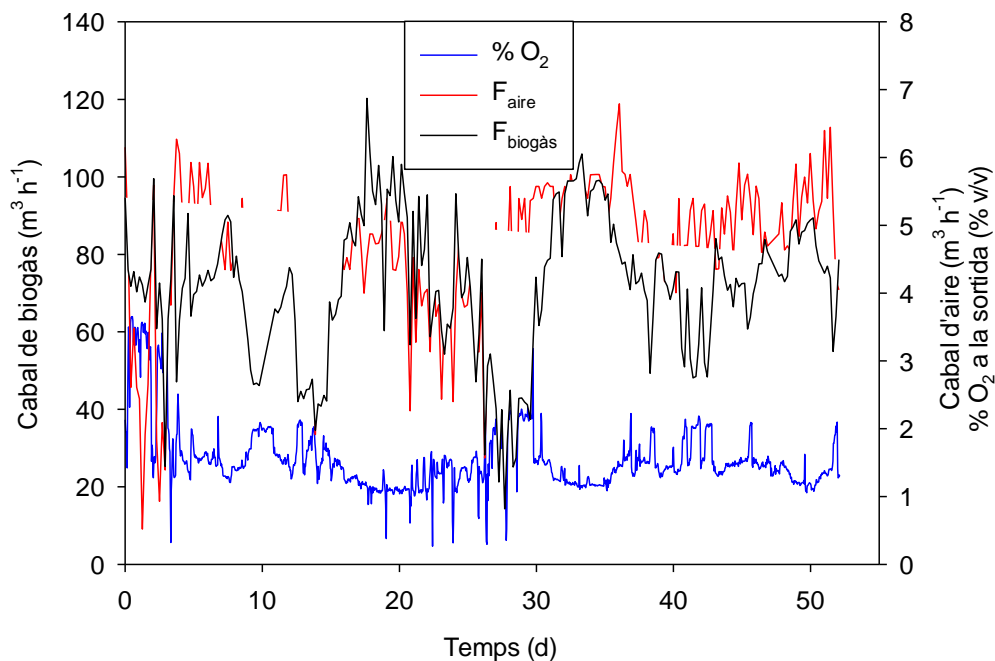


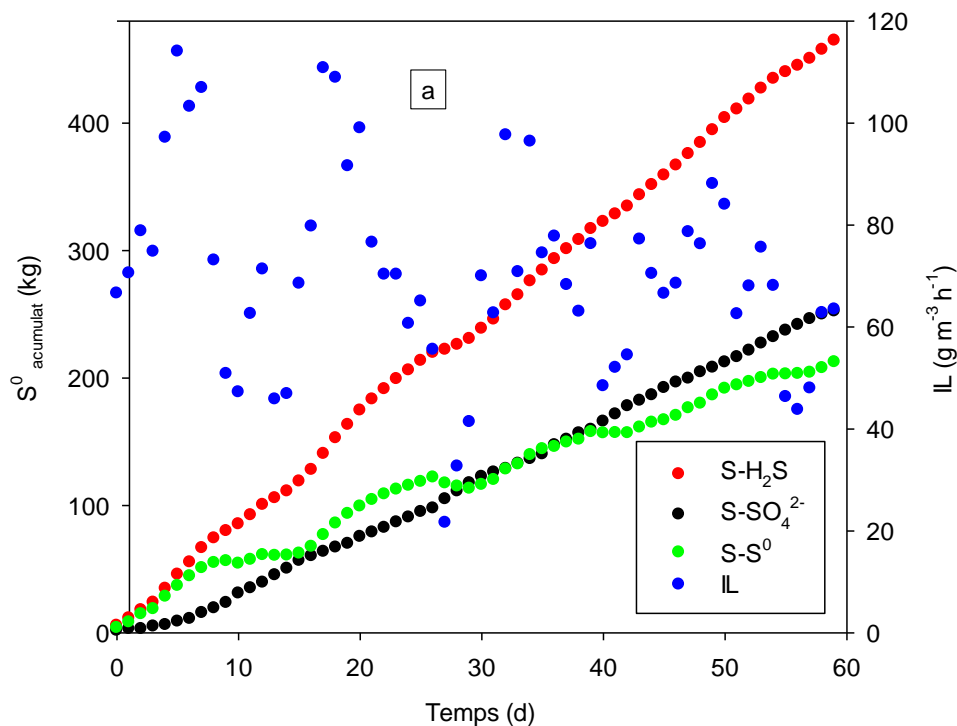
Figura 64: Cabal de biogàs tractat ($F_{\text{biogàs}}$), aire subministrat (F_{aire}) i % d'oxigen a la fase gas a la sortida (% O_2), al llarg de l'operació G.

El cabal d'aire proporcionat i el cabal de biogàs tractat segueixen la mateixa tendència, degut al sistema de control implementat. Així, quan augmenta el cabal de biogàs disminueix el % d'oxigen a la sortida i el sistema subministra més aire per tal d'arribar al valor de la consigna. En canvi, el % oxigen a la sortida del BFP segueix la tendència contrària al comportament del cabal de biogàs i aire, ja que la concentració de sortida de la fase gas és veu significativament afectada pel cabal de biogàs (un orde superior al d'aire). L'augment del % d'oxigen entre els dies 26 i 30 d'operació va ser degut a una disminució en el cabal de biogàs a tractar. Els primers dies de l'operació G la formació de sofre elemental fou superior a la formació de sulfat (Figura 65-a). Donada la cinètica de degradació del sulfur d'hidrogen, que contempla el sofre elemental com a producte intermedi (equacions 7-11), és lògic pensar que els primers dies d'operació la major conversió es dona a sofre elemental i que, a partir de cert punt d'acumulació d'aquest, es dona la reacció de formació de sulfat de forma significativa. Entre els dies 29 i el 40 d'operació les velocitats de formació de sulfat i sofre elemental foren les mateixes, mentre que a partir del dia 40 d'operació s'observa, una major formació de sulfat a la fase líquida. Aquest comportament es contrari al que s'havia observat abans a l'operar el BFP, ja que a partir d'una càrrega d'entrada de contaminant superior a $35 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ l'acumulació de sofre elemental es veia afavorida (capítol 3.5.4.). Aquest fet està directament relacionat amb la càrrega de contaminant. Fins el dia 27 d'operació la càrrega de contaminant fou de $77 \pm 27 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ de H_2S , mentre que a partir d'aquest punt es donà una reducció de la càrrega de contaminant, amb valors de $65 \pm 27 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ de H_2S .

Per tal de comparar els dos sistemes d'aeració, a la Figura 65, es mostren els resultats obtinguts quant a generació de sofre i sulfat de l'operació D2, Figura 65-b. En aquest

5. Efecte de la millora de la transferència d'oxigen en un biofiltre percolador a escala industrial

període els primers dies d'operació s'observà un percentatge major de conversió del sulfur d'hidrogen a sulfat. Tanmateix, a partir del dia 40 la velocitat d'acumulació de sofre elemental va augmentar, d'acord amb l'increment de la càrrega d'entrada de contaminant. Finalment, els últims dies d'operació la càrrega de contaminant disminuí per sota de $60 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, obtenint-se una menor acumulació de sofre a l'equip. El més destacable del període D2 comparat amb el període G, és que al tractar baixes càrregues d'entrada (inferiors a $60 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$) no s'observa eliminació del sofre acumulat a l'interior de l'equip aportant l'aire amb el compressor, a diferència de l'operació G, on per càrregues baixes de contaminant el sofre acumulat a l'equip era oxidat a sulfat.



L'operació D2 es va caracteritzar per una elevada càrrega de contaminant. Per tal de poder comparar el funcionament de l'equip amb el compressor i amb el jet venturi com a sistema d'aeració, es compara amb la conversió a sulfat obtinguda en funció de la càrrega de contaminant per a les operacions A, B, C i D2 (Figura 66). Al comparar les 4 operacions destaca el diferent comportament dels sistemes d'aeració per càrregues inferiors a $60 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Per a l'operació amb el jet venturi s'obtenen conversions a sulfat superiors al 100 %, mentre que amb el compressor aquestes conversions són, en general, inferiors al 100 %. Aquest fet implica una millora en el funcionament del BFP, ja que amb l'antic sistema de control de la quantitat d'aire subministrat al sistema, quan la càrrega de contaminant baixava (per un cabal de biogàs inferior a $1000 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$) s'aturava l'entrada d'aire i, per tant, s'afavoria la formació de sofre elemental.

5. Efecte de la millora de la transferència d'oxigen en un biofiltre percolador a escala industrial

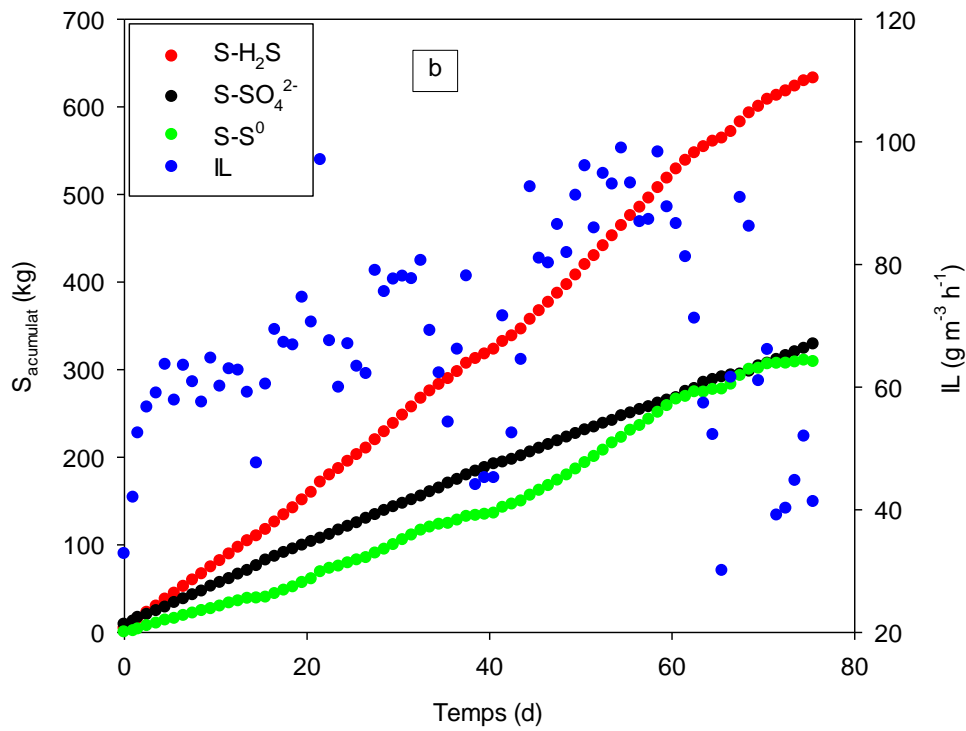


Figura 65: Càrrega de contaminant (IL), sulfur d'hidrogen acumulat alimentat ($S\text{-H}_2\text{S}$), sulfat ($S\text{-SO}_4^{2-}$) i sofre ($S\text{-S}^0$) formats acumulats durant les operacions G (a) i D2 (b).

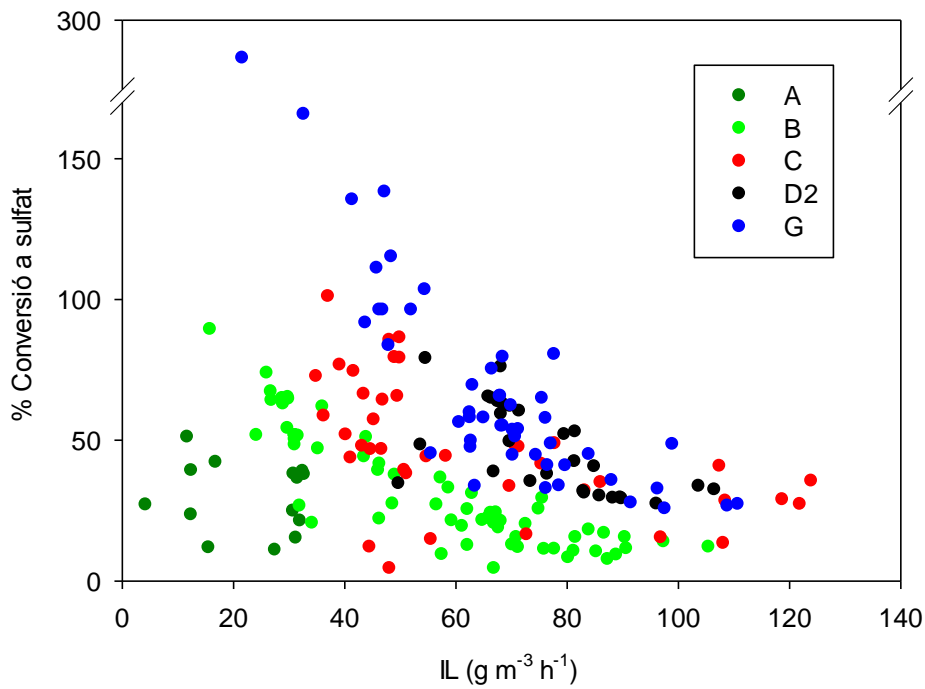


Figura 66: % de conversió a sulfat per les operacions A, B, C, D2 i G en funció de la càrrega de contaminant (IL).

Els valors obtinguts de conversió al tractar baixes càrregues de contaminant, indiquen forçosament l'oxidació del sofre acumulat a l'equip a sulfat. Per tant, es pot afirmar que en condicions de baixes càrregues de contaminant, amb el sistema jet venturi, és possible eliminar el sofre elemental acumulat alhora que s'elimina el sulfur d'hidrogen. La reacció d'oxidació del sulfur d'hidrogen a sofre elemental és més ràpida que la reacció d'oxidació de sofre a sulfat (Buisman *i col.*, 1991, Roosta *i col.*, 2011), tot i que existeixen dubtes sobre si l'oxidació del sofre elemental es dona quan s'ha degradat el sulfur d'hidrogen, o les dues reaccions són simultànies. Els resultats obtinguts en aquest estudi fan suposar una oxidació simultània del sulfur d'hidrogen i el sofre elemental, ja que per càrregues de contaminant inferiors a $60 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ s'obtenen eficàcies de conversió superiors al 100 %, aquest fet indica probablement que hi ha consum del sofre elemental acumulat, ja que el sulfat produït sols pot procedir de l'oxidació del sulfur d'hidrogen o del sofre acumulat. En el rang de càrregues de contaminant entre 60 i $80 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, operant amb el jet venturi, s'obtenen percentatges de conversió a sulfat iguals o superiors al 50 %.

5.3.4. Anàlisi dels sòlids acumulats al material de rebliment

S'ha realitzat la determinació del contingut en sofre elemental de les mostres extretes del material de rebliment, ja que el sofre elemental és l'única espècie sòlida que es contempla al realitzar els balanços de matèria i, per tant, és de vital importància assegurar que és l'espècie majoritària que conforma el sòlid extret. A la Taula 29 es mostren els resultats de l'anàlisi elemental del sofre acumulat al material de rebliment els dies 13/09/12 (parada després de l'operació F) i 15/01/13 (parada posterior a l'operació G). El % de sofre elemental a la mostres es superior al 93 % en tots els casos. Aquests resultats corroboren altres resultats publicats a la literatura. En aquest sentit Shareefeden *i col.* (2003) estudiaren l'eliminació de sulfur d'hidrogen a baixes càrregues, en un biofiltre percolador empaquetat amb material sintètic. Al final de l'operació analitzaren el contingut en espècies sulfuroses al material de rebliment, conclouent que més d'un 95.94 % dels productes acumulats eren sofre elemental, guix o sofre orgànic. El percentatge de sofre elemental mesurat al material de rebliment és molt similar al que es va mesurar en anteriors operacions de l'equip, del 98.49 % en sofre (Tomàs *i col.*, 2009). Tanmateix, altres autors al analitzar el material acumulat en un biofiltre percolador similar (treballant a pH 1.7, amb EC en el rang de $50\text{-}198 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ i un temps de residència, inferior al reportat en el present treball, de 3.7-6.2 segons) obtingueren resultats diferents. L'anàlisi elemental va revelar que les mostres estaven formades per un 12.5 % de S, un 30 % de C, un 5 % de N i un 4 % de H (Mannucci *i col.*, 2012).

5. Efecte de la millora de la transferència d'oxigen en un biofiltre percolador a escala industrial

Taula 29: Anàlisi elemental del material acumulat al interior del BFP de la EDARM, mostres dels dies 13/09/12 i 15/01/13

Dia mostreig	% C	% H	% N	% S
13/09/2012	1.83	0.28	0.34	93.42
	1.78	0.26	0.32	98.28
Mitjana	1.805	0.27	0.33	95.85
% variació	1.96	5.24	4.29	3.59
15/01/2013	2.17	0.34	0.49	95.65
	1.95	0.3	0.3	96.23
Mitjana	2.06	0.32	0.395	95.94
% variació	7.55	8.84	34.01	0.43

Per altra banda, l'anàlisi del sofre contingut a les mostres mitjançant el mètode colorimètric ofereix valors inferiors (Taula 30).

Taula 30: % de sofre elemental a les mostres dels dies 13/9/12 i 15/1/13 determinat mitjançant colorimetria.

Dia mostreig	13/9/12	15/1/13
Sofre (%)	60.33	57.29
Desviació	0.29	0.15

Les diferències observades entre les dues metodologies poden ésser degudes a que, al realitzar l'anàlisi elemental mitjançant la combustió de la mostra, es determinen com a sofre elemental tots els compostos sulfurosos combustibles. Aquests compostos són: els intermedis del procés de degradació, el sulfur d'hidrogen i el sofre biològic, exceptuant el sulfat (Duan *i col.*, 2007). Per tant, pot considerar-se que el contingut en sofre elemental de les mostres és d'aproximadament el 60 %, i la resta del sofre determinat mitjançant l'anàlisi elemental, fins arribar al 93 %, són productes intermedis de la degradació.

Els anàlisi efectuats per a la determinació de CaSO_4 (guix) en els sòlids dipositats, varen detectar la presència de només un 0.05 %. Per tant, cal descartar la hipòtesis de que el guix sigui el causant de l'obturació de l'equip.

5.4. Conclusions

La reducció de 0.8 unitats de pH implica una reducció en el consum d'aigua del 78 %, sense afectar a l'eficàcia d'eliminació. Aquesta informació resulta útil si es vol instal·lar un BFP per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen on la disponibilitat d'aigua sigui crítica. Les parades de l'equip inferiors a 15 dies no provoquen efectes remarcables sobre la població microbiana, que es recupera al cap de 24 hores d'haver posat l'equip en funcionament.

L'estratègia d'oxidació biològica del sofre elemental acumulat és possible en un equip a escala industrial. Tanmateix, s'observa que el temps necessari per eliminar biològicament

el sofre acumulat a l'equip és excessivament llarg per a la majoria d'instal·lacions. En concret, es requereixen 21 dies per eliminar el 40 % del sofre acumulat.

El jet venturi com a sistema d'aeració permet obtenir una conversió superior a sulfat en comparació a l'aportació per mitjà d'una bufant (69 i 52 %, respectivament). Amb el sistema intensiu d'aeració s'observa un major aprofitament de l'oxigen subministrat a la fase aquosa. Per altra banda, al canviar el sistema d'aeració s'ha aconseguit que, en condicions de baixa càrrega de contaminant, es degradi part del sofre acumulat al material de rebliment.

L'anàlisi del contingut en sofre de les mostres sòlides, extretes de l'equip, determinat amb l'anàlisi elemental ha revelat que el contingut en sofre elemental és del 93 %. Per altra banda, mitjançant la determinació colorimètrica s'ha detectat un contingut de sofre inferior al 60 %. Aquestes diferències podrien estar relacionades amb la presència d'espècies iòniques. Tot i donar-se les condicions necessàries per a la formació de CaSO_4 a l'interior del BFP, les mesures efectuades fan descartar aquesta hipòtesi.

6. MODELITZACIÓ DE BIOFILTRES PERCOLADORS PER A L'ELIMINACIÓ DE H₂S A ALTA CÀRREGA

6.1. Introducció

La descripció matemàtica del comportament d'un biofiltre percolador és una tasca d'una certa complexitat, ja que a l'interior de l'equip es donen una gran varietat de fenòmens, tant físics, com químics i microbiològics, dels quals no se'n té un coneixement exhaustiu (Devinny *i col.*, 1999). Un model matemàtic acurat hauria de permetre la predicció del comportament del biofiltre davant de situacions variables (variacions en el cabal de gas a tractar, variacions al subministrament d'aire, efecte de l'augment de la pèrdua de càrrega, entre d'altres) (Dorado *i col.*, 2012c), i alhora poder desenvolupar estratègies de control, l'optimització dels paràmetres clau i el disseny de nous equips.

Segons Amanullah *i col.* (1999) els factors més importants en el modelatge d'un biofiltre són: els patrons de flux del gas i del líquid, la cinètica de biodegradació, el tipus de transferència de matèria entre fases i les característiques del material de rebliment. Devinny i Ramesh (2005) comenten que tot i que alguns dels fenòmens que tenen lloc a l'interior dels biofiltres són totalment coneguts, com ara el comportament de la fase gas, la difusió dins el biofilm i el creixement biològic, hi ha altres fenòmens relatius al biofilm dels quals no és té un coneixement total: el creixement de la biomassa, el tipus de geometria que forma el biofilm i els detalls sobre el procés d'obturació dels biofiltres.

Per altra banda existeixen altres incerteses com pot ser la determinació de la cinètica de degradació dels contaminants. Aquesta informació és complicada d'aconseguir en un biofiltre, donat que no és senzill fer mesures de concentració al llarg del biofilm. En general, la informació relacionada amb la cinètica microbiana es determina mitjançant tècniques respiromètriques (Guisasola *i col.*, 2003). Aquesta tècnica es basa en la determinació del consum del substrat i l'oxigen en fase aquosa, a partir dels quals es determina la cinètica de degradació del substrat. Existeixen diferències entre la degradació d'un contaminant en una fase aquosa perfectament mesclada i en un biofiltre, com poden ser la densitat de biomassa, i el tipus de contacte que existeix entre els microorganismes i el substrat i l'oxigen, entre d'altres (Mirpuri *i col.*, 1997). Una estratègia àmpliament usada per tal de modelar la cinètica de degradació, és usar les cinètiques determinades mitjançant tècniques respiromètriques com a valors inicials de la simulació, per posteriorment optimitzar aquests valors (Devinny i Ramesh, 2005).

Mannucci *i col.* (2012) van usar la biomassa del material de rebliment del mateix biofiltre percolador modelitzat per determinar respiromètricament els paràmetres cinètics. Tanmateix només van determinar experimentalment la cinètica d'oxidació del sofre elemental a sulfat. Per a la cinètica de la reacció global (H_2S a SO_4^{2-}) i les constants d'inhibició i semi-saturació van usar valors bibliogràfics. L'ús de valors bibliogràfics de la cinètica és una estratègia usual. En aquest cas es fa necessari comprovar que les condicions d'operació de l'equip de la cinètica usada i el propi equip siguin similars. Per exemple Martin *i col.* (2002) van usar valors bibliogràfics del creixement màxim específic de la biomassa i la constant de semi-saturació de Monod, com a valors inicials de la seva simulació. Els autors van aplicar factors de correcció de la temperatura al creixement màxim específic i a la difusivitat del sulfur d'hidrogen.

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

En relació al modelatge de la degradació aeròbia del sulfur d'hidrogen alguns autors consideren que no existeix limitació per oxigen. Aquest és el cas del model de Mannucci *i col.* (2012), on l'eliminació del sulfur d'hidrogen passa sempre per la conversió a sofre, i finalment a sulfat. Els autors usen el coeficient de transferència de matèria empíric a partir de la correlació d'Onda. En aquest model, s'afegeixen els termes d'acumulació i caiguda de la biomassa. Els autors determinen que els sòlids formats a l'interior del biofiltre contenen biomassa, sofre elemental i guix.

Altres estudis contempen la formació de sofre o sulfat en funció de la concentració d'oxigen dissolt, com és el cas de Roosta *i col.* (2011). Els autors modelen l'eliminació biològica del sulfur d'hidrogen en un reactor discontinu agitat. En aquest treball, els autors defineixen la degradació del sulfur d'hidrogen en dues reaccions predominants (59 i 60, respectivament), que porten a la formació de sofre elemental i posterior oxidació a sulfat, i tres reaccions abiòtiques no desitjades: la reacció del sulfur d'hidrogen dissolt amb el sofre elemental que produeix polisulfurs. Els polisulfurs són oxidats abiòticament a sofre elemental i tiosulfat i la formació de tiosulfat a partir del sulfur d'hidrogen i l'oxigen dissolts (equacions 59-63).



Els autors apunten que les reaccions 61 i 63 tenen poc pes en relació a la formació de sofre elemental i sulfats, i finalment defineixen el model mitjançant tres reaccions (equacions 59, 60 i 63). En total s'usen 7 paràmetres cinètics i la densitat òptica (mesura de la biomassa al reactor) per tal de determinar la formació de sofre, sulfat i tiosulfat. En el seu treball destaquen que amb concentracions superiors a 2 mg l⁻¹ d'oxigen dissolt s'afavoreix la formació de sulfat.

Una altra aproximació, usada per González-Sánchez *i col.* (2009), obtinguda mitjançant la realització d'experiments amb un respiròmetre per tal de determinar la cinètica de formació de S⁰ o SO₄²⁻ a pH bàsic, consisteix en usar el rati molar de consum

d'oxigen/consum de sulfur d'hidrogen per definir la selectivitat en la formació de sofre o sulfat.

En el present treball es parteix de la base que les reaccions de degradació del sulfur d'hidrogen queden definides d'acord amb les equacions 59, 60 i 63. Amb aquesta suposició de partida es modelitza el procés de biofiltració, quantificant la formació de sulfat i sofre elemental. La validació del model es realitza amb un biofiltre a escala laboratori, i posteriorment, amb un equip industrial.

6.1. Materials i mètodes

S'ha desenvolupat un model matemàtic que descriu el comportament d'un biofiltre percolador per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen. El model s'ha calibrat i validat amb les dades experimentals obtingudes primerament en un biofiltre a escala laboratori (Montebello, 2013), i posteriorment a la instal·lació a escala industrial descrita en el Capítol 0.

6.1.1. Suposicions del model

Per tal de modelitzar un biofiltre percolador, cal realitzar una sèrie de suposicions que faciliten la solució del conjunt d'equacions que descriuen el comportament del sistema. La majoria d'aquestes suposicions han estat usades àmpliament a la literatura (Shareefdeen i Singh, 2005, Devinny i Ramesh, 2005).

- El biofilm està recobert per una pel·lícula de líquid.
- No hi ha transferència del contaminant a la fase sòlida, ja que el material de rebliment és un material plàstic sense capacitat d'adsorció.
- El flux en la direcció axial és de tipus pistó, no hi ha gradient de velocitat radial ni dispersió axial.
- La interfase gas-líquid està en equilibri, d'acord amb la llei de Henry.
- Es considera que només hi ha resistència a la interfase líquid, ja que la resistència en la interfase gas és negligible degut a la velocitat de circulació de la fase gas.
- La difusió al biofilm s'expressa mitjançant la llei de Fick, i es considera que es comporta igual que en el líquid.
- La cinètica de biodegradació s'expressa amb una cinètica de Monod amb limitació per oxigen i per substrat.
- No hi ha reacció a la fase líquida, es considera que la biomassa a la recirculació és negligible.
- El sulfat que es genera al biofilm i difon fins a la fase líquida, mentre que el sofre (insoluble) que es genera al biofilm, queda acumulat al material de rebliment.
- Es considera que el creixement de la biomassa és negligible. La biomassa es troba distribuïda uniformement sobre el material de rebliment.

6.1.2. Balanços de matèria en el biofiltre percolador

A continuació es descriuen les equacions que s'usen per a formular els balanços de matèria a les diferents fases del biofiltre percolador.

i. Fase gas

En relació a la fase gas, la suposició més estesa assumeix que el flux de gas és de tipus pistó, suposant que la contribució de la dispersió axial és negligible, degut als elevats temps de residència d'aquests equips. Aquest fet va ser corroborat per Dorado (2009), en l'estudi de la modelització de la dispersió axial en un biofiltre per a l'eliminació de toluè. Es conclou que la contribució de la dispersió axial és negligible al modelitzar aquests tipus d'equips. Tot i així, també hi ha estudis on suposen l'existència de dispersió axial (Silva *i col.*, 2010). En aquest treball s'ha optat per suposar que només existeix el flux de pistó (en la direcció z), que la fase gas està completament mesclada i que no hi ha transferència directe de la fase gas a la fase biofilm, ja que tot el biofilm és humit (equació 64).

$$\frac{\partial C_G}{\partial t} = -v_z \cdot \frac{\partial C_G}{\partial z} \quad 64$$

Amb les següents condicions de contorn.

$$\text{a } z=0, \quad C_G=C_{G,\text{in}}$$

On C_G i $C_{G,\text{in}}$ són les concentracions del contaminant a la fase gas a temps t i d'entrada de la fase gas, respectivament en (g m^{-3}); v_z és la velocitat intersticial del gas (m s^{-1}), i z és la coordenada axial del biofiltre (m). La velocitat intersticial v_z és defineix com l'equació 65:

$$v_z = \frac{\left(\frac{F_G}{A_{\text{bed}}} \right)}{\varepsilon} \quad 65$$

On F_G és el cabal de gas ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), A_{bed} és la secció del biofiltre en (m^2) i ε és la porositat (adimensional), definida a l'equació 25.

ii. Transferència de matèria de la fase gas a la fase líquida

A la interfase gas-líquid la suposició més estesa és que la concentració a la fase líquida, es troba totalment en equilibri amb la fase gas, determinat per la llei de Henry (Han *i col.*, 2011). Tot i que, altres autors suposen que les fases no estan en equilibri, degut a la continua recirculació i percolació de la fase líquida (Okkerse *i col.*, 1999). En alguns estudis es suposa que la velocitat de la cinètica de degradació i la difusió del contaminant a través del biofilm, són molt més lentes que la transferència de matèria de la fase gas a la fase líquida i, per tant, es pot considerar que la transferència entre fases té lloc per difusió

(Alvarez-Hornos *i col.*, 2008). Tanmateix, en altres estudis s'usen els coeficients de transferència de matèria, que com ja s'ha comentat, es poden calcular mitjançant equacions empíriques (Kim i Deshusses, 2003), o determinar-los experimentalment (Dorado *i col.*, 2012b).

Per altra banda s'acostuma a considerar que la transferència de matèria a la interfase gas-líquid està limitada per la transferència a la interfase líquid, ja que: els porus del material on està la fase líquida són relativament petits, la dispersió causada per l'advecció a la fase gas tendeix a mesclar-la perfectament, i la difusió molecular en aigua és de l'ordre de 10^4 vegades inferior que en aire (Deviny i Ramesh, 2005). Amb tot això, s'ha suposat que la transferència ve determinada pel coeficient de transferència del líquid, equació 66:

$$N_{G-L} = K_L \cdot (C_L^* - C_L) \quad 66$$

On N_{G-L} és el flux de matèria de la fase gas a la fase líquida per unitat d'àrea ($\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$), K_L és el coeficient global de transferència de matèria del líquid (s^{-1}), C_L és la concentració a la fase líquida (g m^{-3}) i C_L^* és la concentració en equilibri amb C_G (g m^{-3}), definit per la llei de Henry segons l'equació 12.

iii. Fase líquida

Una altra simplificació àmpliament usada consisteix en suposar que la fase líquida és comporta com una sèrie de RCTAs (Mpanias i Baltzis, 1998). D'aquesta manera, la fase líquida queda definida d'una manera similar a la fase gas, equació 67:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = -TLV \cdot \frac{\partial C_L}{\partial z} \quad 67$$

On TLV és la velocitat de percolació del líquid (m s^{-1}), definida a l'equació 23.

iv. Transferència de matèria de la fase líquida a la fase biofilm

Es considera que el contaminant difon a través de la capa líquida fins a la superfície del biofilm, d'acord amb l'equació 68:

$$N_{L-B} = -D \frac{\partial C_L}{\partial x} \quad 68$$

On N_{L-B} és el flux de matèria que es transfereix de la fase líquida a la fase biofilm per unitat d'àrea ($\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$), D és la difusió a través de la capa líquida ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), x és la posició dins la capa líquida (m), des de la interfase líquida fins al material de reblliment.

v. **Fase biofilm**

En general, s'accepta que la biomassa al líquid de recirculació és negligible i que, per tant, la principal contribució quant a la degradació només té lloc al biofilm. La difusió al llarg del biofilm segueix la llei de Fick. En aquest sentit alguns autors han proposat uns factors de correcció dels coeficients de difusió, ja que el biofilm està format per un conjunt de cèl·lules i subproductes que dificulten la difusió del contaminant (Fan *i col.*, 1990). No obstant, contrastar aquest supòsit és experimentalment difícil i augmenta el grau de incertesa en l'ajust de paràmetres.

Pel que fa al biofilm alguns autors suposen que aquest cobreix tot el material de reblliment, presenta una geometria plana (ja que el gruix del biofilm és molt inferior al gruix del material), i que la difusió té lloc només en la direcció perpendicular al mateix, (Ottengraf i Vandenoever, 1983). Alguns autors suposen que hi ha un gradient en el contingut de biofilm al llarg del biofiltre (Alvarez-Hornos *i col.*, 2008, Silva *i col.*, 2010). Altres estudis modelen el creixement i mort/caiguda de la biomassa (Mannucci *i col.*, 2012, Dorado *i col.*, 2012b, Dorado *i col.*, 2012c). Cal considerar però que al treball de Dorado *i col.* (2012b, 2012c) es modelava el creixement de heteròtrofs que tenen una velocitat de creixement superior als autòtrofs. En general, en la majoria d'estudis es suposa que la velocitat de creixement de la biomassa és negligible. Malgrat que la idea de que el biofilm presenta una geometria plana i igual per a tot el biofiltre és molt usada, en alguns estudis s'han modelat geometries més complexes. Així per exemple Liao *i col.* (2008), van suposar que la biomassa creix a l'interior de tubs capil·lars. Alonso *i col.* (1998) simulen el creixement de la biomassa en tres escenaris: suposant que creix a l'interior de tubs capil·lars, sobre esferes i a l'interior de dues plaques paral·leles. Els autors recomanen no usar la suposició de les plaques paral·leles, ja que en aquest cas l'àrea interfacial és independent del gruix de la biopel·lícula.

En aquest treball es suposa que el biofilm cobreix tot el material de reblliment de forma homogènia, i que presenta les mateixes propietats que l'aigua. D'aquesta manera la difusió a través del biofilm té lloc d'acord amb la llei de Fick, equació 69:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} \quad 69$$

On C_B és la concentració a la fase biofilm (g m^{-3}) i D és la difusió a través del biofilm (m s^{-1}), i x és la posició dins la capa biofilm (m).

vi. **Fase sòlida**

En relació a la fase sòlida, es considera que no hi ha adsorció del contaminant, ja sia perquè s'ha arribat a l'estat estacionari, o bé perquè el gruix de la biopel·lícula és suficientment gran per esgotar la penetració del contaminant, o bé perquè el material de reblliment no és adsorbent. Tot i això, alguns autors també consideren que hi ha adsorció degut a que el biofilm no cobreix tot el material de reblliment i el material és adsorbent

(Baltzis *i col.*, 2001). Si es treballa amb un material adsorbent caldrà modelitzar l'adsorció, d'acord amb l'equació 70:

$$N_{G,L,B-S} = k_{ads} \cdot (C_S^* - C_S) \quad 70$$

On $N_{G,L,B-S}$ indica el flux de matèria que pot tenir lloc de la fase gas, la líquida o la biofilm cap a la fase sòlida per unitat d'àrea ($g\ m^{-2}\ s^{-1}$), k_{ads} és el coeficient de transferència de matèria ($m\ s^{-1}$), C_S^* és la concentració en equilibri a la fase sòlida amb les capes gas ($g\ m^{-3}$), líquid o biofilm i C_S és la concentració a la fase sòlida ($g\ m^{-3}$). En el present treball, degut a les característiques dels materials de rebliment usats (acer i plàstic, per als models a escala laboratori i industrial, respectivament), es considera que no hi ha adsorció del contaminant a la fase sòlida.

vii. Velocitat de degradació de contaminants

Pel que fa a la cinètica de degradació s'acostuma a descriure mitjançant una cinètica de Monod (Ottengraf *i col.*, 1986, Silva *i col.*, 2012). Un altre factor a tenir en compte al modelar un biofiltre percolador per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen és la disponibilitat d'oxigen, tot i que una suposició molt estesa és que no existeix limitació per oxigen (Oyarzún *i col.*, 2003). En relació als productes de la degradació s'han usat varies aproximacions: Considerar que l'únic producte de degradació és el sulfat (Kim i Deshusses, 2003), considerar que es formen sofre i sulfat en funció de la quantitat d'oxigen a la fase líquida (Roosta *i col.*, 2011) i considerar que hi ha selectivitat en la formació de sofre o sulfat (González-Sánchez *i col.*, 2009, Mannucci *i col.*, 2012).

En el present treball es considera que la degradació del sulfur d'hidrogen té lloc només a la biopel·lícula, i amb limitació d'oxigen, la qual marca el producte final de degradació. S'han realitzat algunes simplificacions de la cinètica proposada per Roosta *i col.* (2011), ja que l'anàlisi de la fase líquida ha demostrat que la presència de tiosulfat és negligible. Es considera que la degradació del sulfur d'hidrogen passa per sofre elemental i sulfat, equacions 59 i 60, respectivament. Per altra banda al treballar a pH àcid (2-3) s'ha suposat que la concentració de OH^- a la fase líquida també és negligible, de tal manera que les velocitats de degradació del sulfur d'hidrogen queden definides com les equacions 71 i 72:

$$R_{B1} = \frac{k_1 \cdot C_{B,H_2S}}{k_2 + C_{B,H_2S}} \cdot \frac{C_{B,O_2}}{k_3 + C_{B,O_2}} \quad 71$$

$$R_{B2} = \frac{k_4 \cdot C_{B,S}}{k_5 + C_{B,S}} \cdot \frac{C_{B,O_2}}{k_6 + C_{B,O_2}} \quad 72$$

On R_{B1} és la velocitat de consum del sulfur d'hidrogen (el producte de reacció és sofre elemental) ($mmol\ l^{-1}\ h^{-1}$), R_{B2} és la velocitat de consum sofre elemental (el producte de reacció és sulfat) ($mmol\ l^{-1}\ h^{-1}$), k_1 i k_4 són les constants cinètiques, corresponents a les

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

velocitats màximes ($\text{mmol l}^{-1} \text{h}^{-1}$), i k_2 , k_3 , k_5 i k_6 són les constants cinètiques de semisaturació (mmol l^{-1}), C_{B,H_2S} , $C_{B,S}$ i C_{B,O_2} són les concentracions de sulfur d'hidrogen, sofre elemental i oxigen a la fase biofilm, respectivament (mmol l^{-1}).

6.1.3. Resolució numèrica

Per tal de poder solucionar el conjunt d'equacions que descriuen els fenòmens que tenen lloc a l'interior del biofiltre, es realitza un procés de discretització que permet simplificar el conjunt d'equacions diferencials parcials a ordinàries. Cal considerar que les variables d'un biofiltre varien amb el temps (t), l'altura del reactor (z) i la profunditat a l'interior de les capes (x). En considerar que el flux a través del biofiltre és de tipus pistó, per simular-ho es divideix l'altura del biofiltre en nvs capes que es comporten com un RCTA (Figura 67). Aquesta divisió s'aplica a cadascuna de les fases (gas, líquid, biofilm i sòlid). El següent pas per tal de modelar adequadament un biofiltre percolador és dividir horitzontalment la capa de biofilm, per poder descriure els perfils de concentració que es donen en la biopel·lícula. Aquesta divisió també es pot realitzar amb les fases líquida i sòlida, si es vol considerar la difusió a través d'aquestes fases. Igual que amb les capes anteriors, es considera que cadascuna d'aquestes subcapes es comporta com un RCTA, és a dir, una unitat amb propietats homogènies. Amb aquestes simplificacions s'aconsegueix que el model de l'equip quedi descrit per un conjunt d'equacions diferencials, que només són funció del temps, simplificant considerablement l'esforç de resolució matemàtica i temps.

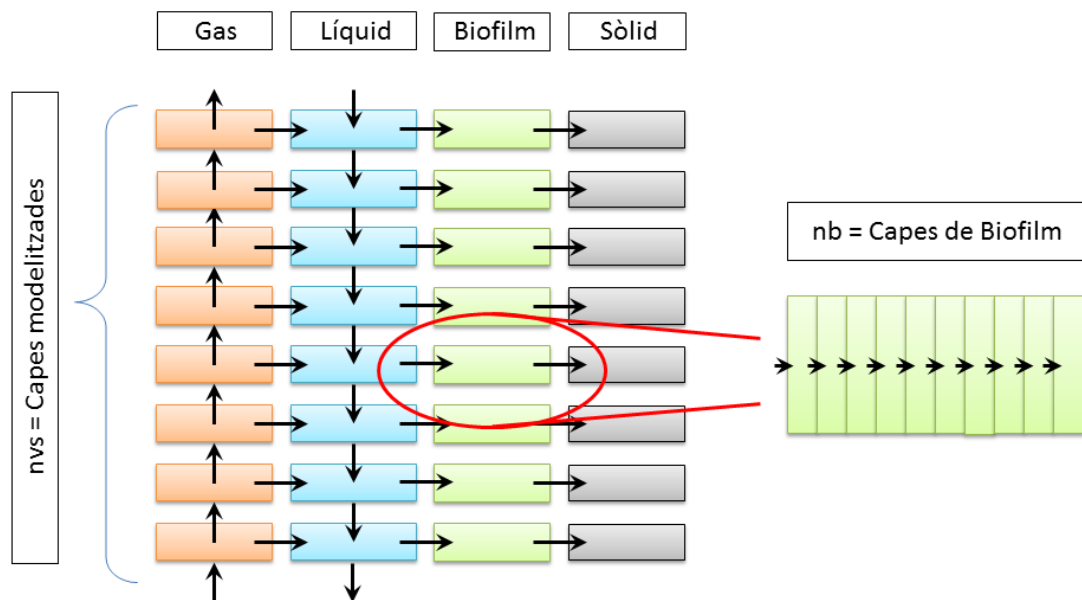


Figura 67: Discretització del biofiltre en nvs capes al llarg de l'altura i nb capes de biofilm.

6.2. Model matemàtic adaptat a un biofiltre a escala laboratori

Amb l'objectiu de descriure el comportament d'un BFP a escala laboratori els resultats de l'operació del qual es troben publicats en Montebello (2013), amb el model es considera que el biofiltre està format per tres fases: la fase gas, líquida i biofilm. La fase sòlida del material de rebliment, s'usa només per al càlcul de la velocitat de pas i la porositat, i així es suposa que no es dona absorció del contaminant al material de rebliment. El BFP s'ha dividit en 8 segments verticals (nvs). En aquestes porcions s'avalua la transferència de sulfur d'hidrogen i d'oxigen de la fase gas a la fase líquida, la difusió a la fase líquida i finalment la difusió i reacció al biofilm. El biofilm es divideix en 10 capes laterals (nb). Per tant el biofiltre queda definit per 8 capes verticals de gas, 8 capes verticals de líquid i 80 capes horitzontals i verticals de biofilm (Figura 67).

El muntatge experimental s'ha esquematitzat en relació a les variables del model (Figura 68). La definició dels paràmetres que es mostren en aquesta figura es troben a les taules 32-36. L'oxigen subministrat al biofiltre usat per al calibratge i la validació del model, entra al sistema en un dipòsit auxiliar que hi ha situat a la recirculació mitjançant un difusor. El corrent líquid de sortida d'aquest dipòsit va a parar directament a les dutxes, mentre que la fase gas (F_{GO}) es barreja amb el corrent contaminat (F_G) a l'entrada del biofiltre. Les fases gas i líquid circulen a contracorrent.

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

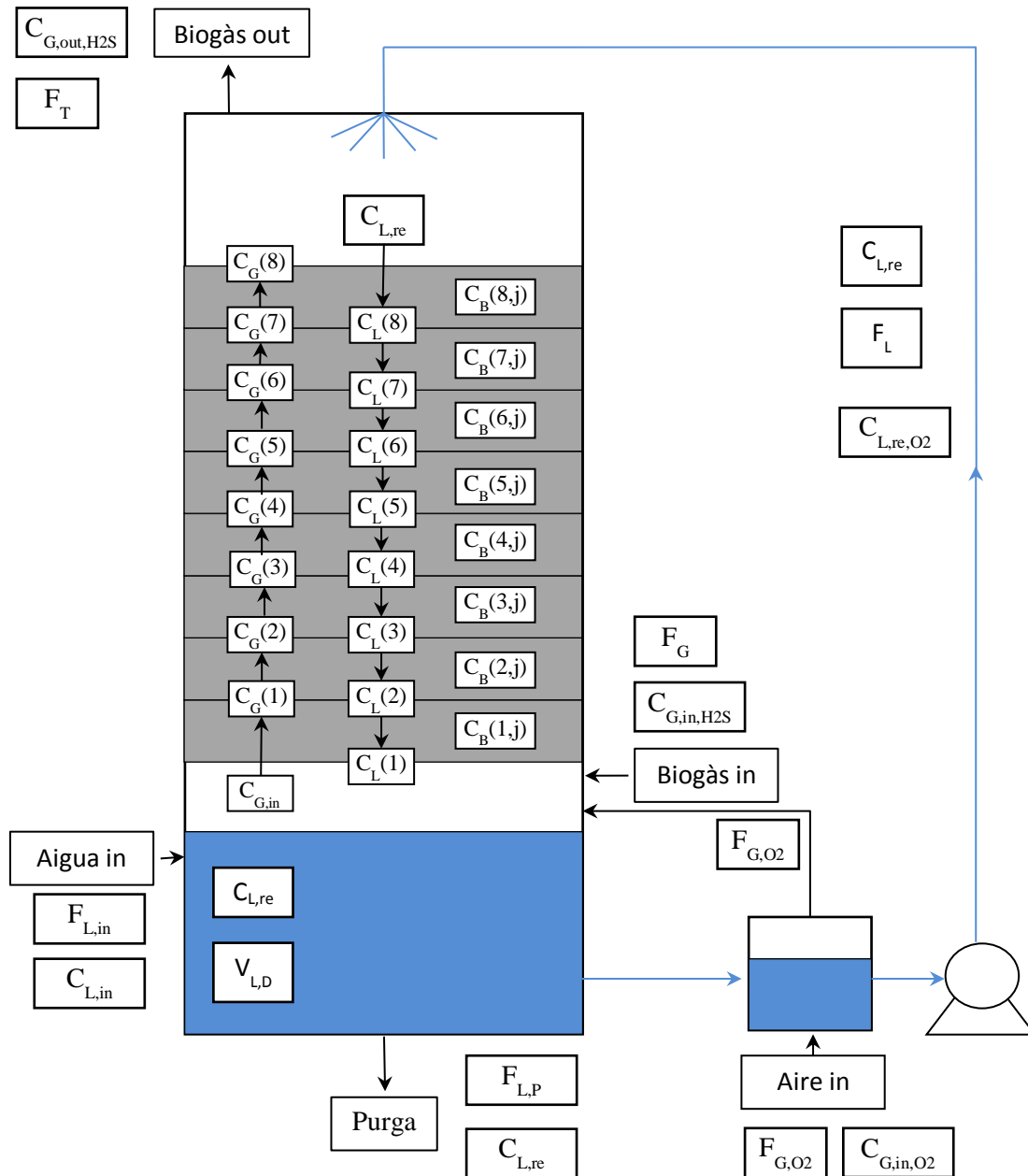


Figura 68: Esquema del BFP a escala laboratori amb les variables simulades.

Com ja s'ha comentat, es considera que no hi ha resistència a la fase gas a la interfase gas-líquid, la resistència es troba a la interfase líquida. També es considera que cada subdivisió de la fase líquida al llarg del biofiltre es comporta com un RCTA. A la zona de contacte líquid-biofilm es dona difusió a través de la capa líquida estacionaria fins a la primera capa del biofilm, mentre que al biofilm es donen alhora la difusió i la reacció de degradació (Figura 69). La definició dels paràmetres que es mostren en aquesta figura es troben a les taules 31-35.

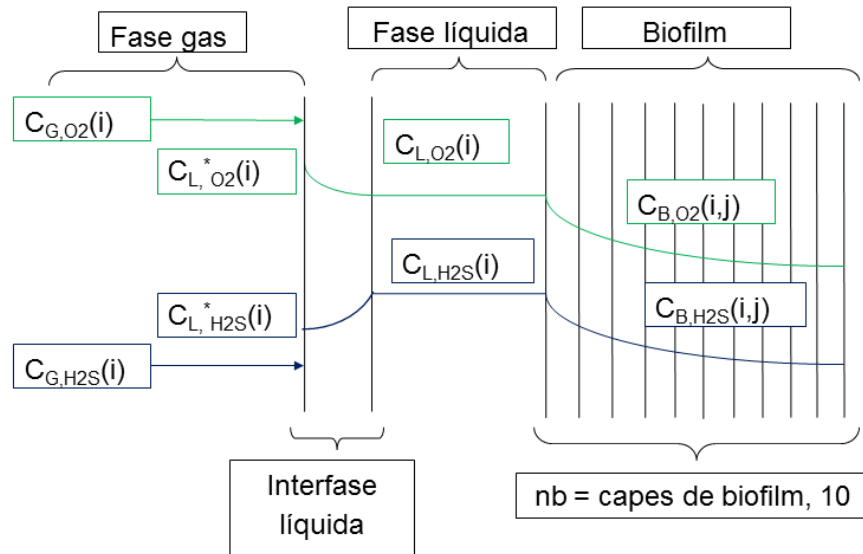


Figura 69: Esquema dels fenòmens que tenen lloc en la transferència del contaminant i l'oxigen de la fase gas al biofilm. On l'índex i indica el nombre de subcapes verticals i l'índex j el nombre de subcapes horitzontals del biofilm.

6.2.1. Equacions del model matemàtic del biofiltre a escala laboratori

A continuació es mostren les equacions discretitzades que s'han usat per a modelitzar el BFP, equacions 73-96. Els paràmetres usats per a la simulació es descriuen a les taules 32-36. A les equacions presentades a continuació, i indica la capa modelitzada en vertical del BFP de 1 a nvs , i j indica la capa modelitzada de biofilm en horitzontal de 1 a nb .

a) Cinètica de degradació

S'ha definit la cinètica de degradació a partir dels valors reportats per Roosta *i col.* (2011), considerant que la relació entre els paràmetres es manté, i el que varia són les valors absoluts depenent de les característiques dels microorganismes. Per aquest motiu s'ha inclòs un terme a_1 , factor de correcció de la cinètica, que ha de servir per ajustar la cinètica als valors experimentals, mantenint la proporcionalitat entre les reaccions de formació de sofre elemental i sulfat.

i. Formació de sofre elemental

$$R_{B1}(i, j) = a_1 \cdot \frac{k_1 \cdot C_{B,H_2S}(i, j)}{k_2 + C_{B,H_2S}(i, j)} \cdot \frac{C_{B,O_2}(i, j)}{k_3 + C_{B,O_2}(i, j)} \quad 73$$

ii. Formació de sulfat

$$R_{B2}(i, j) = a_1 \cdot \frac{k_4 \cdot C_{B,S}(i, j)}{k_5 + C_{B,S}(i, j)} \cdot \frac{C_{B,O_2}(i, j)}{k_6 + C_{B,O_2}(i, j)} \quad 74$$

b) Balanç de matèria per al sulfur d'hidrogen

i. Balanç a la fase gas

$$\left. \frac{dC_{G,H_2S}}{dt} \right|_{i=1} = \frac{F_T}{V_{G,nvs}} (C_{G,in,H_2S} - C_{G,H_2S}(i)) - \frac{K_{L,H_2S} \cdot a}{\varepsilon} \left(\frac{C_{G,H_2S}(i)}{H_{H_2S}} - C_{L,H_2S}(i) \right) \quad 75$$

$$\left. \frac{dC_{G,H_2S}}{dt} \right|_{i=2}^{i=nvs} = \frac{F_T}{V_{G,nvs}} (C_{G,H_2S}(i-1) - C_{G,H_2S}(i)) - \frac{K_{L,H_2S} \cdot a}{\varepsilon} \left(\frac{C_{G,H_2S}(i)}{H_{H_2S}} - C_{L,H_2S}(i) \right) \quad 76$$

ii. Balanç al decantador

$$\left. \frac{dC_{L, re, H_2S}}{dt} \right|_{i=1} = \frac{F_L \cdot C_{L, H_2S}(i) - F_{L,P} \cdot C_{L, H_2S, re} + F_{L, in} \cdot C_{L, H_2S, in} - F_L \cdot C_{L, H_2S, re}}{V_{L,D}} \quad 77$$

iii. Balanç a la fase líquida

$$\left. \frac{dC_{L, H_2S}(i)}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs-1} = \frac{F_L}{V_{L,nvs}} (C_{L, H_2S}(i+1) - C_{L, H_2S}(i)) + \frac{K_{L, H_2S} \cdot a}{\phi} \left(\frac{C_{G, H_2S}(i)}{H_{H_2S}} - C_{L, H_2S}(i) \right) - \frac{a \cdot D_{H_2S}}{\phi \cdot \delta_L} (C_{L, H_2S}(i) - C_{B, H_2S}(i, j)) \quad 78$$

$$\left. \frac{dC_{L, H_2S}(i)}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} = \frac{F_L}{V_{L,nvs}} (C_{L, re, H_2S} - C_{L, H_2S}(i)) + \frac{K_{L, H_2S} \cdot a}{\phi} \left(\frac{C_{G, H_2S}(i)}{H_{H_2S}} - C_{L, H_2S}(i) \right) - \frac{a \cdot D_{H_2S}}{\phi \cdot \delta_L} (C_{L, H_2S}(i) - C_{B, H_2S}(i, j)) \quad 79$$

iv. Balanç a la fase biofilm

$$\left. \frac{dC_{B, H_2S}(i, j)}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} = \frac{D_{H_2S}}{\delta_{B-nb} \cdot \delta_L} (C_{L, H_2S}(i) - C_{B, H_2S}(i, j)) + \frac{D_{H_2S}}{\delta_{B-nb}^2} (C_{B, H_2S}(i, j) - C_{B, H_2S}(i, j+1)) - R_{B1}(i, j) \quad 80$$

$$\left. \frac{dC_{B, H_2S}(i, j)}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} = \frac{D_{H_2S}}{\delta_{B-nb}^2} (C_{B, H_2S}(i, j-1) - 2 \cdot C_{B, H_2S}(i, j) + C_{B, H_2S}(i, j+1)) - R_{B1}(i, j) \quad 81$$

$$\left. \frac{dC_{B, H_2S}(i, j)}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} = \frac{D_{H_2S}}{\delta_{B-nb}^2} (C_{B, H_2S}(i, j-1) - C_{B, H_2S}(i, j)) - R_{B1}(i, j) \quad 82$$

c) Balanç de matèria per a l'oxigen

i. Balanç a la fase gas

$$\left. \frac{dC_{G,O_2}}{dt} \right|_{i=1} = \frac{F_T}{V_{G,nvs}} (C_{G,in,O_2} - C_{G,O_2}(i)) - \frac{K_{L,O_2} \cdot a}{\varepsilon} \left(\frac{C_{G,O_2}(i)}{H_{O_2}} - C_{L,O_2}(i) \right) \quad 83$$

$$\left. \frac{dC_{G,O_2}}{dt} \right|_{i=2}^{i=nvs} = \frac{F_T}{V_{G,nvs}} (C_{G,O_2}(i-1) - C_{G,O_2}(i)) - \frac{K_{L,O_2} \cdot a}{\varepsilon} \left(\frac{C_{G,O_2}(i)}{H_{O_2}} - C_{L,O_2}(i) \right) \quad 84$$

ii. Balanç a la fase líquida

$$\left. \frac{dC_{L,O_2}(i)}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs-1} = \frac{F_L}{V_{L,nvs}} \cdot (C_{L,O_2}(i+1) - C_{L,O_2}(i)) + \frac{K_{L,O_2} \cdot a}{\phi} \left(\frac{C_{G,O_2}(i)}{H_{O_2}} - C_{L,O_2}(i) \right) - \frac{a \cdot D_{O_2}}{\phi \cdot \delta_L} \cdot (C_{L,O_2}(i) - C_{B,O_2}(i, j)) \quad 85$$

$$\left. \frac{dC_{L,O_2}(i)}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} = \frac{F_L}{V_{L,nvs}} \cdot (C_{L,re,O_2} - C_{L,O_2}(i)) + \frac{K_{L,O_2} \cdot a}{\phi} \left(\frac{C_{G,O_2}(i)}{H_{O_2}} - C_{L,O_2}(i) \right) - \frac{a \cdot D_{O_2}}{\phi \cdot \delta_L} \cdot (C_{L,O_2}(i) - C_{B,O_2}(i, j)) \quad 86$$

iii. Balanç al biofilm

$$\left. \frac{dC_{B,O_2}(i, j)}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} = \frac{D_{O_2}}{\delta_{B-nb} \cdot \delta_L} \cdot (C_{L,O_2}(i) - C_{B,O_2}(i, j)) + \frac{D_{O_2}}{\delta_{B-nb}} \cdot (C_{B,O_2}(i, j) - C_{B,O_2}(i, j+1)) - R_{B1}(i, j) \quad 87$$

$$\left. \frac{dC_{B,O_2}(i, j)}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} \Big|_{j=2}^{j=nb-1} = \frac{D_{O_2}}{\delta_{B-nb}} \cdot (C_{B,O_2}(i, j-1) - 2 \cdot C_{B,O_2}(i, j) + C_{B,O_2}(i, j+1)) - R_{B1}(i, j) \quad 88$$

$$\left. \frac{dC_{B,O_2}(i, j)}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} \Big|_{j=nb} = \frac{D_{O_2}}{\delta_{B-nb}} \cdot (C_{B,O_2}(i, j-1) - C_{B,O_2}(i, j)) - R_{B1}(i, j) \quad 89$$

d) Balanç de matèria per al sulfat

i. Balanç a la fase líquida

$$\left. \frac{dC_{L,SO_4}(i)}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs-1} = \frac{F_L}{V_{L,nvs}} \cdot (C_{L,SO_4}(i+1) - C_{L,SO_4}(i)) - \frac{a \cdot D_{SO_4}}{\varphi \cdot \delta_L} \cdot (C_{L,SO_4}(i) - C_{B,SO_4}(i, j)) \quad 90$$

$$\left. \frac{dC_{L,SO_4}(i)}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} = \frac{F_L}{V_{L,nvs}} \cdot (C_{L,SO_4}(i) - C_{L,SO_4}(i+1)) + \frac{a \cdot D_{SO_4}}{\varphi \cdot \delta_L} \cdot (C_{L,SO_4}(i) - C_{B,SO_4}(i, j)) \quad 91$$

ii. Balanç al decantador

$$\left. \frac{dC_{L,SO_4}}{dt} \right|^{i=1} = \frac{F_L \cdot C_{L,SO_4}(i) - F_{LP} \cdot C_{L,SO_4, re} + F_{Lin} \cdot C_{L,SO_4, in} - F_L \cdot C_{L,SO_4, re}}{V_{L,D}} \quad 92$$

iii. Balanç al biofilm

$$\left. \frac{dC_{B,SO_4}(i, j)}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} = \frac{D_{SO_4}}{\delta_{B-nb} \div \delta_L} \cdot (C_{L,SO_4}(i) - C_{B,SO_4}(i, j)) + \frac{D_{SO_4}}{\delta_{B-nb}} \cdot (C_{B,SO_4}(i, j) - C_{B,SO_4}(i, j+1)) - R_{B_2}(i, j) \quad 93$$

$$\left. \frac{dC_{B,SO_4}(i, j)}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} \Big|_{j=2}^{j=nb-1} = \frac{D_{SO_4}}{\delta_{B-nb}^2} \cdot (C_{B,SO_4}(i, j-1) - 2 \cdot C_{B,SO_4}(i, j) + C_{B,SO_4}(i, j+1)) - R_{B_2}(i, j) \quad 94$$

$$\left. \frac{dC_{B,SO_4}(i, j)}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} \Big|_{j=nb} = \frac{D_{SO_4}}{\delta_{B-nb}^2} \cdot (C_{B,SO_4}(i, j-1) - C_{B,SO_4}(i, j)) - R_{B_2}(i, j) \quad 95$$

e) Balanç de matèria pel sofre

i. Balanç a la fase biofilm

$$\left. \frac{dC_{B,S^0}(i, j)}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} \Big|_{j=1}^{j=nb} = R_{B_1}(i, j) - R_{B_2}(i, j) \quad 96$$

A continuació, a les taules 31-35 es detallen els valors dels paràmetres del model i el seu origen (determinats experimentalment o obtinguts bibliogràficament).

Taula 31: Variables d'operació del BFP a escala laboratori.

Paràmetre	Nom
C_{G,in,H_2S}	Concentració de H_2S del gas d'entrada
$C_{L,in}$	Concentració al medi mineral de H_2S , O_2 i SO_4^{2-}
C_{L,re,O_2}	Concentració d'oxigen a la recirculació
F_G	Cabal de biogàs
F_{G,O_2}	Cabal d'aire subministrat
F_L	Cabal de líquid recirculat
$F_{L,in}$	Cabal d'aportació de medi mineral
$F_{L,P}$	Cabal de líquid de purga
F_T	Cabal total de gas $F_T = F_G + F_{G,O_2}$

97

Taula 32: Paràmetres de disseny per al model BTF a escala laboratori.

Paràmetre	Nom	Valor	Unitats	Font	Nº equació
A	Àrea de transferència	1.32	m^2	$A = apv \cdot V_{bed}$	98
A_{bed}	Secció del llit	$4.00 \cdot 10^{-3}$	m^2	Disseny del BFP	-
h_R	Altura reactor	$6.00 \cdot 10^{-1}$	m	Disseny del BFP	-
A_{nvs}	Àrea de contacte d'una capa	$1.65 \cdot 10^{-1}$	m^2	$A_{nvs} = \frac{A}{nvs}$	99
apv	Àrea específica	550	$m^2 m^{-3}$	Kevin cop. (2013)	-
Di_r	Diàmetre reactor	$7.14 \cdot 10^{-2}$	m	Disseny del BFP	-
V_{bed}	Volum del llit	2.40	l	$V_{bed} = A_{bed} \cdot h_R$	100
ϵ_{mat}	Porositat del material	$9.28 \cdot 10^{-1}$	-	Kevin cop. (2013)	-
DH	Hold up dinàmic	$5 \cdot 10^{-2}$	m	Operació del BFP	-
V_B	Volum del biofilm	$2.64 \cdot 10^{-2}$	l	$V_B = A \cdot \delta_B$	101
V_G	Volum de gas	2.20	l	$V_G = \epsilon_{mat} \cdot V_{bed} - V_B - V_L$	102
V_{G-nvs}	Volum d'una capa de gas	$2.75 \cdot 10^{-1}$	l	$V_{G-nvs} = \frac{V_G}{nvs}$	103
V_L	Volum de líquid al rebliment	$2.10 \cdot 10^{-3}$	l	$V_L = A_{bed} \cdot DH$	104
$V_{L,D}$	Volum de líquid al decantador	5.49	l	$V_{L,D} = V_{L,T} - V_L$	105

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

Paràmetre	Nom	Valor	Unitats	Font	Nº equació
$V_{L,T}$	Volum de líquid total	5.50	l	Disseny del BFP	-
V_{L-nvs}	Volum d'una capa de líquid	$2.65 \cdot 10^{-5}$	l	$V_{L-nvs} = \frac{V_L}{nvs}$	106
ε	Porositat	$9.16 \cdot 10^{-1}$	-	$\varepsilon = \frac{V_G}{V_{bed}}$	25
φ_L	Hold up líquid	$8.83 \cdot 10^{-4}$	-	$\varphi_L = \frac{V_L}{V_{bed}}$	107

Taula 33: Paràmetres físics i constants cinètiques per al model BTF a escala laboratori.

Paràmetre	Nom	Valor	Unitats	Referència
D_{H_2S}	Difusivitat del H_2S	$5.80 \cdot 10^{-6}$	$m^2 h^{-1}$	Perry i Green (1997)
D_{SO_4}	Difusivitat del SO_4^{2-}	$3.80 \cdot 10^{-5}$	$m^2 h^{-1}$	Stewart (2003)
D_{O_2}	Difusivitat del O_2	$9.00 \cdot 10^{-6}$	$m^2 h^{-1}$	Perry i Green (1997)
H_{H_2S}	Constant de Henry per al H_2S	0.417	-	Sander (2013)
H_{O_2}	Constant de Henry per al O_2	32.8	-	
k_1	Constants cinètiques	341.734	$mg h^{-1} l^{-1}$	Roosta i col.(2011)
k_2	Constants cinètiques	3.604	$mg l^{-1}$	
k_3	Constants cinètiques	$6.72 \cdot 10^{-4}$	$mg l^{-1}$	
k_4	Constants cinètiques	514.88	$mg h^{-1} l^{-1}$	
k_5	Constants cinètiques	80.768	$mg l^{-1}$	
k_6	Constants cinètiques	6.496	$mg l^{-1}$	

Taula 34: Variables de sortida per al model BTF a escala laboratori.

Paràmetre	Nom	Unitats
C_B	Concentració al biofilm	$mg l^{-1}$
C_G	Concentració al gas	$mg l^{-1}$
C_L	Concentració al líquid	$mg l^{-1}$
$C_{L,re}$	Concentració a la recirculació i la purga	$mg l^{-1}$
R_{B1}	Velocitat de formació de sofre	$mg l^{-1} h^{-1}$
R_{B2}	Velocitat de formació de sulfat	$mg l^{-1} h^{-1}$

Taula 35: Paràmetres de simulació per al model BTF a escala laboratori.

Paràmetre	Nom	Nombre
nb	nº capes del biofilm	10
nvs	nº capes verticals	8

6.2.2. Ajust matemàtic del model

Per tal d'iniciar el procés de calibratge o ajust de paràmetres, s'assignen valors inicials als paràmetres a estimar en concordança amb valors cercats a la bibliografia. Les concentracions de sortida que prediu el model, són comparades amb les concentracions de sortida mesurades experimentalment i les desviacions entre aquestes dues dades són utilitzades per obtenir uns nous valor dels paràmetres a estimar. Els valors dels paràmetres estimats són obtinguts a partir de minimitzar la funció objectiu (FO) donada per l'equació 108 a cada període simulat (Martin *i col.*, 2002).

$$FO = \sqrt{\sum_{i=1}^N [V_{sim}(p_1, p_2, p_3, p_4, p_5) - V_{exp}]^2} \quad 108$$

On V_{sim} és la variable simulada; p_1 , p_2 , p_3 , p_4 i p_5 són els paràmetres desconeguts a estimar, en aquest cas: el factor de correcció de la cinètica (a_1), els coeficients de transferència de matèria del sulfur d'hidrogen i l'oxigen (K_{L,H_2S} i K_{L,O_2} , respectivament), els gruixos de la biopel·lícula i de la capa líquida (δ_B i δ_L , respectivament). V_{exp} és la variable mesurada experimentalment, i N és el número total de dades disponibles.

En l'àmbit de la modelització de biofiltres, és usual minimitzar la funció objectiu mitjançant la concentració a la fase gas. Aquesta aproximació és totalment vàlida per als biofiltres convencionals, ja que en aquests tipus d'equips sols es pot obtenir informació de forma continua de la fase gas (Dorado *i col.*, 2008). Tanmateix, al treballar amb un biofiltre percolador s'obtenen mesures addicionals de la fase líquida (oxigen dissolt, subproductes i pH, entre d'altres). Altres autors, al simular biofiltres percoladors per a l'eliminació del sulfur d'hidrogen, opten també per a la minimització de la funció objectiu amb la concentració de sulfur d'hidrogen a la sortida (Kim i Deshusses, 2003, Jin *i col.*, 2005a), sense tenir en compte la fase líquida. En canvi, en el present treball s'ha minimitzat la funció objectiu per a tres variables simulades: La concentració de sulfur d'hidrogen a la sortida de l'equip (C_{G,out,H_2S}), la concentració de sulfat a la recirculació ($C_{L,SO_4,re}$) i el sofre acumulat al llarg del temps d'experimentació. El sofre acumulat simulat és calcula d'acord amb l'equació 109 mitjançant el sumatori del sofre present a les capes de biofilm ($nb \cdot nvs$) a l'instant de temps que es vol avaluar la funció.

$$S_{acumulat}^0(t) = \frac{\sum_{j=nb}^{i=nvs} C_{B,S}(i, j) \cdot V_b}{nb \cdot nvs} \quad 109$$

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

On S^0_{acumulat} indica els grams de sofre elemental acumulat al temps t , $C_{B,S}$ és la concentració de sofre elemental a la subcapa de biofilm avaluada (mg l^{-1}), nvs indica el nombre de capes en que s'ha dividit del biofiltre, nb el nombre de capes en que s'ha dividit el biofilm i V_b el volum del biofilm (l). Per tant la V_{sim} de l'equació 108 queda definida en tres equacions en funció de $C_{G,\text{out},\text{H}_2\text{S}}$, $C_{L,\text{SO}_4,\text{re}}$ i S^0_{acumulat} simulats, que es comparat amb V_{exp} , definit per $C_{G,\text{out},\text{H}_2\text{S}}$, $C_{L,\text{SO}_4,\text{re}}$ i S^0_{acumulat} experimental.

L'estimació dels paràmetres es realitza amb un algorisme inclòs en el programari MATLAB, basat en una minimització no lineal multidimensional (Nelder-Mead). Aquest és un mètode directe de recerca que no utilitza gradients numèrics o analítics. L'interval de temps màxim utilitzat en la rutina numèrica es fixa en 1 hora, que és menor a l'interval experimental de l'anàlisi. El cabal d'entrada de medi mineral ($F_{L,\text{in}}$), el cabal de purga ($F_{L,\text{p}}$), la concentració de sulfur d'hidrogen a l'entrada ($C_{G,\text{in},\text{H}_2\text{S}}$), l'entrada de sulfats a través del medi mineral ($C_{L,\text{in},\text{SO}_4}$) i la concentració d'oxigen dissolt a la recirculació ($C_{L,\text{re},\text{O}_2}$) són les variables mesurades que varien en el temps. Els valors d'aquestes variables entre dos punts consecutius es determinen mitjançant una interpolació lineal per l'interval comprès entre dues dades experimentals consecutives. Per tal determinar si l'ajust entre les dades experimentals i simulades és adient s'ha efectuat un anàlisi estadístic mitjançant la t-Student per parelles amb un 5% de significació.

6.2.3. Ajust dels paràmetres del model matemàtic per al biofiltre a escala laboratori

Els paràmetres a estimar han estat: el factor de correcció de la cinètica (a_1), el coeficient de transferència de matèria de l'oxigen i del sulfur d'hidrogen (k_{L,O_2} i $k_{L,\text{H}_2\text{S}}$), i els gruixos de les capes líquida i biofilm (δ_L i δ_B) (Taula 37). El procés d'ajust d'aquests paràmetres s'ha realitzat usat el període d'operació del 8 al 23 de febrer de 2012 (Montebello, 2013). Al llarg del qual s'incrementà la càrrega de contaminant cada 24 hores, de 1306 a 6537 ppm_v de H_2S , amb increments de concentració de H_2S de 1306 ppm_v . A l'hora 222 d'operació es va aturar l'alimentació de contaminant, subministrant aire al sistema i recirculant contínuament la fase líquida, per tal d'avaluar el comportament del sistema davant un episodi de parada de l'entrada de contaminant (Taula 36 i Figura 70). A partir de l'hora 220 el sofre acumulat és oxidat a sulfat. S'ha usat aquest període per al calibratge ja que l'eficàcia d'eliminació no és total i permet avaluar les limitacions del procés (per transferència de matèria o degradació).

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

Taula 36: Condicions d'operació en el període de calibratge (Montebello, 2013).

Variable	Valor	Unitats
C_{G,in,H_2S}	0-6537	ppm _v
C_{G,out,H_2S}	0-790	ppm _v
C_{L,in,H_2S}	0	mg l ⁻¹
C_{L,in,O_2}	4	mg l ⁻¹
C_{L,in,SO_4}	78-96	mg l ⁻¹
C_{L,re,O_2}	0.32-7.56	mg l ⁻¹
F_G	47.8	l h ⁻¹
F_{G,O_2}	18.75	l h ⁻¹
$F_{L,in}$	0.49-0.57	l h ⁻¹
$F_{L,P}$	0.49-0.57	l h ⁻¹
Temps	357	h

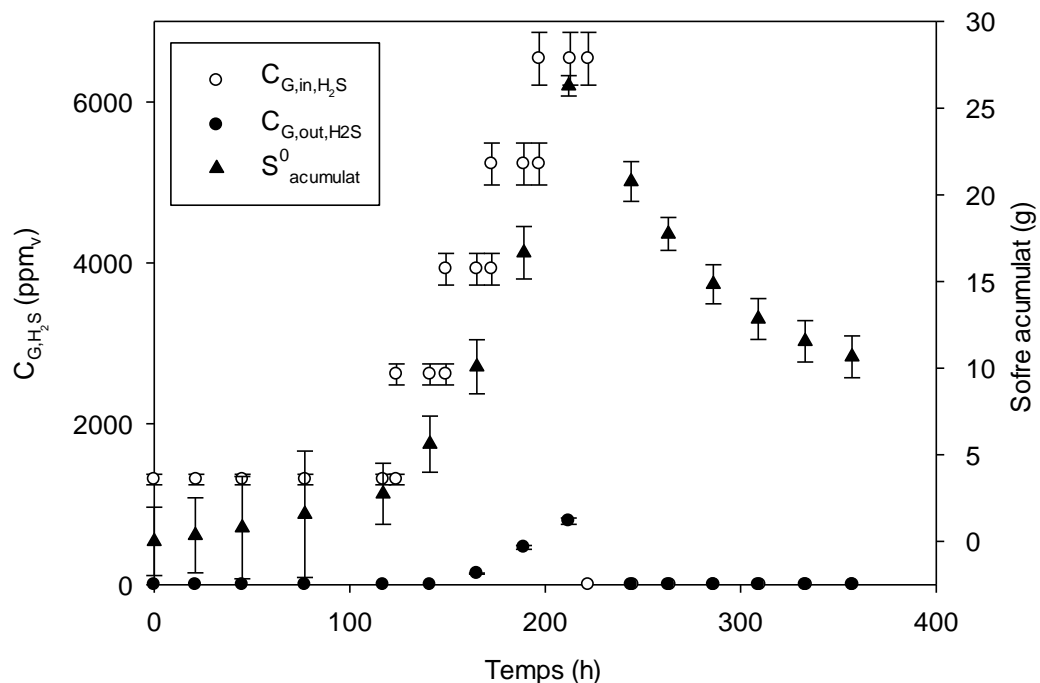


Figura 70: Acumulació de sofre elemental ($S^0_{acumulat}$), entrada (C_{G,in,H_2S}) i sortida (C_{G,out,H_2S}) de sulfur d'hidrogen durant l'operació usada per al calibratge dels paràmetres del model matemàtic adaptat al biofiltre a escala laboratori.

Per tal de calcular l'error a l'efectuar el balanç de sofre a l'equip, s'han usat els errors associats als equips de mesura. D'aquesta manera, l'error en la mesura del sulfat a la fase líquida, en el cabals d'entrada i sortida de fase aquosa i en la concentració d'entrada i sortida de sulfur d'hidrogen és del 5% de la mesura. Val a dir que l'error en la mesura del cabal de gas és del 0.5 % de la mesura. S'ha calculat l'error procedent de les mesures puntuals en el balanç de sofre acumulat, és a dir, l'error associat al sofre no és l'error acumulat (Figura 70).

Els coeficients globals de transferència de matèria usats per al model van ser determinats experimentalment al BFP de la EDARM en condicions abiòtiques, usant aire per a la

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

determinació del K_{La} (Rodríguez *i col.*[en premsa]). Els valors de K_L mostrats a la Taula 37, corresponen al valor calculat suposant que l'àrea de contacte és la especificada pel fabricant del material de rebliment.

Taula 37: Variables optimitzades en el període de calibratge.

Variablen	Paràmetre inicial	Paràmetre optimitzat	Unitats	Referència del valor inicial
a_1	200	300	-	-
δ_B	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	m	Kim i Deshusses (2003)
δ_L	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.61 \cdot 10^{-6}$	m	$\delta_L = \phi \cdot A_{bed}$ 110
K_{L,H_2S}	0.069	1.7	$m h^{-1}$	Determinat experimentalment al BFP de la depuradora
K_{L,O_2}	0.069	0.3	$m h^{-1}$	Determinat experimentalment al BFP de la depuradora

S'ha simulat la concentració de sulfur d'hidrogen a l'entrada, a la primera capa, a la meitat de l'equip i a la sortida (Figura 71), juntament amb la concentració de sortida experimental. Quan la concentració d'entrada de contaminant és superior a 4000 ppm_v part del contaminant no és eliminat. La concentració de sulfur d'hidrogen simulada a la meitat de l'equip és inferior que a la sortida, aquest fet està relacionat amb la hidrodinàmica de l'equip. La major transferència del contaminant a la fase líquida es dona a la primera capa del BFP i, per tant, la fase líquida carregada de sulfur d'hidrogen va a parar al decantador des d'on és recirculada a la part superior de l'equip. En aquest punt es dona certa desabsorció del contaminant (59 ppm_v a la sortida simulada a l'alimentar amb 1306 ppm_v de H₂S). Per aquest motiu el model prediu una certa concentració de sulfur d'hidrogen a la sortida de l'equip, aquest fenomen ja havia estat observat en el modelatge de biofiltres percoladors (Li *i col.*, 2002, Martín *i col.*, 2002). La bondat de l'ajust s'ha comprovat mitjançant el test de la t-Student amb un nivell de significació de 0.05, ha amb una t-crítica de 1.97 i una t-test de -0.18, amb 28 graus de llibertat, per tant el test ens indica que estadísticament no hi ha diferències entre els valors predits i els resultats experimentals. Tot i que, model es capaç de predir l'augment en la concentració de contaminant a la sortida del BFP a l'augmentar la concentració d'entrada, degut a la desorció de contaminant s'observen lleugeres diferències entre les dades simulades i les experimentals.

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

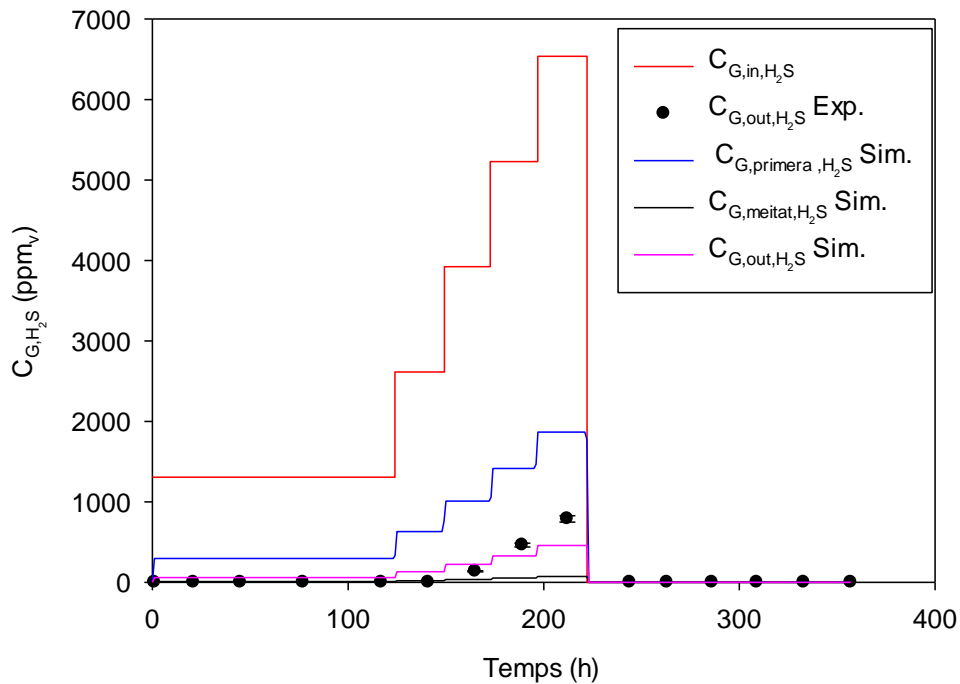


Figura 71: Concentracions experimentals de sulfur d'hidrogen a l'entrada del BFP (C_{G,in,H_2S}) i a la sortida ($C_{G,out,H_2S} \text{ Exp.}$), a la primera capa simulada ($C_{G,primera,H_2S} \text{ Sim.}$), a la meitat ($C_{G,meitat,H_2S} \text{ Sim.}$) i a la sortida de l'equip ($C_{G,out,H_2S} \text{ Sim.}$), pel període de calibratge usat amb el model adaptat al biofiltre a escala laboratori.

La concentració de sulfat a la recirculació augmenta a l'augmentar la càrrega de contaminant alimentat, arribant al seu màxim a les 244 hores (Figura 72). Aquest increment, després de 24 hores d'haver aturat l'entrada de contaminant, és degut a l'oxidació del sofre acumulat al material de rebliment. A partir d'aquest punt, s'observa un descens de la concentració de sulfat.

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

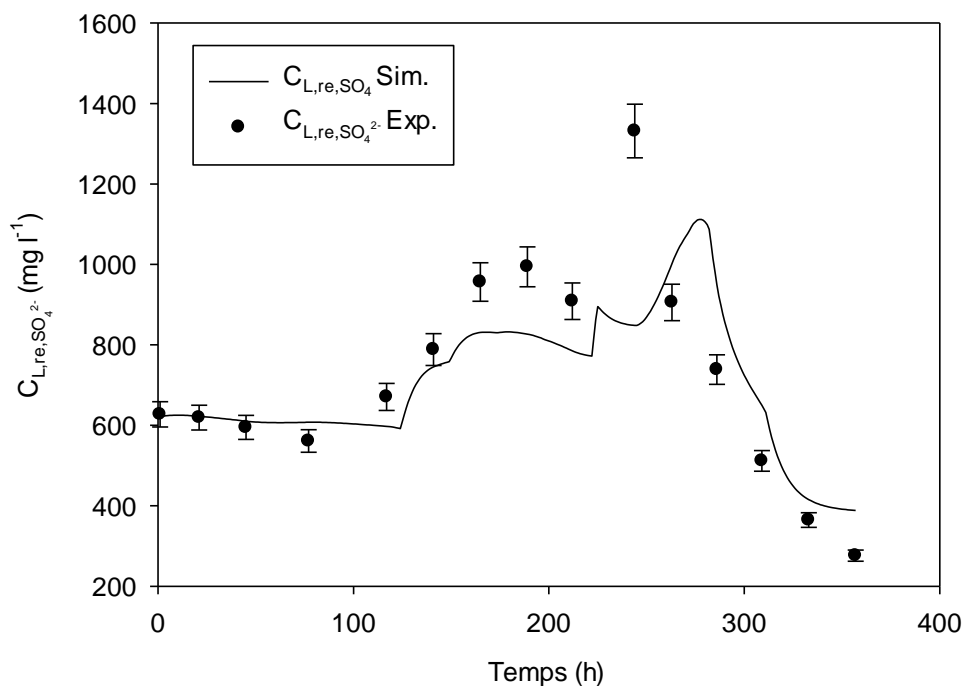


Figura 72: Evolució del sulfat a la fase líquida simulat ($C_{L,re,SO_4^{2-}}$ Sim.) i experimental ($C_{L,re,SO_4^{2-}}$ Exp.) al llarg del període usat per al calibratge del model matemàtic adaptat al biofiltre a escala laboratori.

El model permet predir la tendència en la concentració de sulfat, tanmateix s'observen alguns punts allunyats de la simulació (Figura 72). Per tal d'ajustar aquest paràmetre caldria modificar la cinètica d'acord amb la cinètica pròpia dels microorganismes d'aquest equip. Tanmateix aquest estudi no es va realitzar, com ja s'ha comentat amb anterioritat, i s'ha decidit usar la mateixa cinètica descrita per Roosta *i col.* (2011) amb un factor de correcció, per tal de mantenir la proporcionalitat en la formació de sofre i sulfat. Les variacions observades en la concentració de sulfat són degudes a la suma de varis factors: la variació en la concentració d'entrada del sulfur d'hidrogen, la variació en el cabal de medi mineral i els sulfats aportats amb el medi. L'anàlisi estadístic de la bondat de l'ajust de les dades experimentals i simulades ha superat el test de la t-Student amb un nivell de significació de 0.05, amb una t-crítica de 1.97 i una t-test de 0.36, amb 28 graus de llibertat. Per tant, l'ajust de les dades experimentals i simulades es considera satisfactori, donada la complexitat del sistema a simular i les poques dades experimentals de qualitat disponibles.

A l'augmentar la càrrega de contaminant augmenta la velocitat d'acumulació del sofre elemental, fet que el model preveu correctament (Figura 73). En el període d'oxidació biològica, a partir de l'hora 220, el model preveu una velocitat de degradació inferior a l'experimental, fet que probablement també afecta a la concentració de sulfat simulada a l'hora 244, que és inferior a l'experimental. Tanmateix, al final de període la velocitat d'oxidació simulada i experimental s'ajusten correctament. Les dades han superat el test de la t-Student amb un nivell de significació de 0.05, amb una t-crítica de 1.97 i una t-test de 0.19, amb 28 graus de llibertat. L'ajust es considera totalment satisfactori, tenint en

compte el nombre de fenòmens complexos que regeixen la formació de sofre elemental, a més a més, cal remarcar la importància de poder predir l'acumulació de sofre en un biofiltre, ja que és un dels factors més importants en la dessulfuració d'altres càrregues de H₂S present al biogàs.

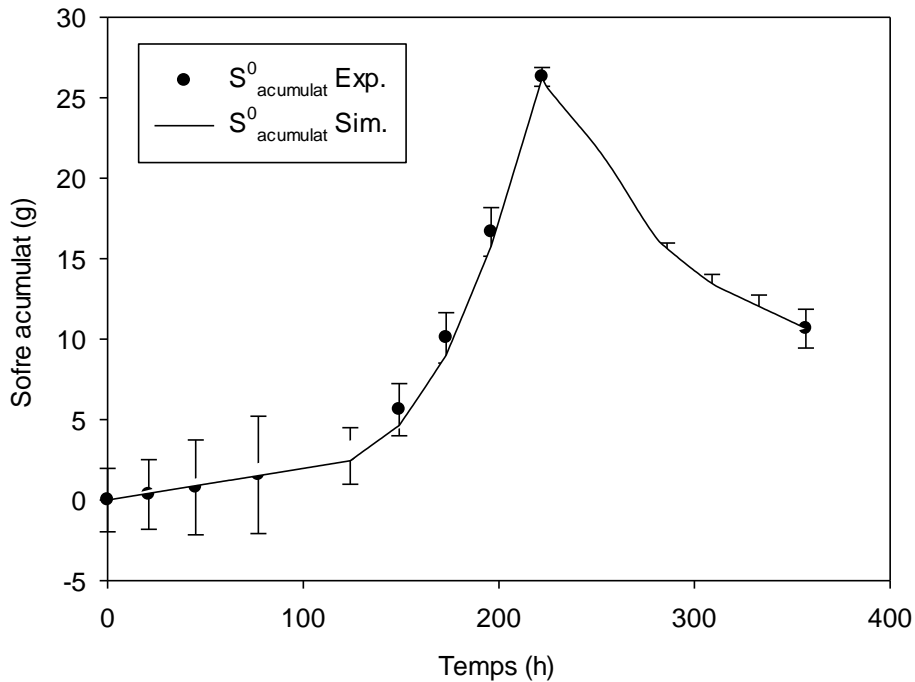


Figura 73: Acumulació de sofre simulat ($S^0_{acumulat} Exp.$) i experimental ($S^0_{acumulat} Sim.$) en el període usat per al calibratge del model adaptat al biofiltre a escala laboratori.

6.2.4. Anàlisi de sensibilitat del model del biofiltre a escala laboratori

Per tal de determinar la influència de cada paràmetre dins del model, i de detectar quins d'ells cal que siguin determinats amb una major precisió, és necessari realitzar un anàlisi de sensibilitat. Les variables de sortida d'estat escollides per comprovar la sensibilitat són la concentració de sortida del biofiltre, la concentració de sulfat a la recirculació i la quantitat de sofre acumulat a l'interior de l'equip. La sensibilitat dels paràmetres es determina per mitjà d'un increment o disminució d'un 10% en el valor dels paràmetres i comparant els canvis relatius de les variables d'estat amb el canvi relatiu del valor del paràmetre (Li *i col.*, 2002, Dorado *i col.*, 2008) (equació 111):

$$S = \frac{\frac{\Delta V}{V_d}}{\left| \frac{\Delta R}{R_d} \right|} \quad 111$$

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

On ΔV és la diferència entre la variable simulada sota les noves condicions i el valor de la variable en les condicions inicials (V_d); ΔR és la diferència entre el valor del paràmetre canviant un 10% el seu valor i el valor del paràmetre per defecte (R_d).

S'ha efectuat l'anàlisi partint de les prediccions del model en condicions estacionàries properes a l'operació del BFP, que són: entrada de contaminant al sistema de 1306 ppm_v de H₂S ($C_{G,in,H2S}$), amb un cabal d'entrada de medi mineral i purga ($F_{L,in}$, $F_{L,P}$, respectivament) de 0.5 l h⁻¹, concentració d'oxigen dissolt a la recirculació de 3.2 mg l⁻¹, i una concentració d'entrada de sulfats de 96 mg l⁻¹.

S'ha estudiat l'efecte de variar els paràmetres clau un $\pm 10\%$. Aquests són el factor de correcció de la cinètica (a_1), l'àrea del material de rebliment (apv), els coeficients de difusivitat per al sulfur d'hidrogen i l'oxigen, respectivament (D_{H2S} i D_{O2}), els coeficients de Henry (H_{H2S} i H_{O2}), els paràmetres cinètics (k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 i k_6), els coeficients de transferència de matèria per al sulfur d'hidrogen i l'oxigen, respectivament ($K_{L,H2S}$ i $K_{L,O2}$), els gruixos de la capa líquid (δ_L) i biofilm (δ_B), sobre la concentració de sulfur d'hidrogen a la sortida de l'equip ($C_{G,out,H2S}$), la concentració de sulfat a la recirculació ($C_{L,re,SO4}$), i la quantitat de sofre elemental acumulat al final del període ($S^0_{acumulat}$, equació 109) a temps final de la simulació (200 hores).

Com pot observar-se a la Taula 38, la concentració de sulfat es veu significativament més afectada pels coeficients de Henry i de transferència de matèria de l'oxigen (H_{O2} i $K_{L,O2}$, respectivament), les constants cinètiques de formació de sofre k_1 i k_2 , i el gruix de la biopel·lícula (δ_B), que per als paràmetres de la cinètica de formació de sulfat (k_3 , k_4 i k_5). Observant els resultats cal pensar que, segons el model, el procés de degradació està limitat per la transferència de l'oxigen al biofilm i per disponibilitat de sofre al biofilm, coeficient k_1 .

Taula 38: Anàlisi de sensibilitat del model del BFP a escala laboratori

Paràmetre	$\Delta + 10\%$			$\Delta - 10\%$		
	$C_{G,out,H2S}$	$C_{L,re,SO4}$	Sofre	$C_{G,out,H2S}$	$C_{L,re,SO4}$	Sofre
a₁	0.80	0.07	-0.40	-0.90	-0.07	0.46
apv	1.07	-0.21	0.73	-1.20	0.20	-0.59
D_{H2S}	0.39	0.03	-0.47	-0.39	-0.03	0.55
D_{O2}	0.04	-0.10	0.43	0.04	0.12	-0.51
D_{SO4}	0.04	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00
H_{H2S}	-0.38	-0.10	0.76	0.52	0.10	-0.78
H_{O2}	0.04	0.47	-2.63	0.04	-0.56	3.17
k₁	0.80	0.17	-1.13	-0.90	-0.19	1.30
k₂	-0.70	-0.13	0.93	0.78	0.15	-1.00
k₃	0.04	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00
k₄	0.04	-0.10	0.73	0.04	0.12	-0.83
k₅	0.04	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00

Paràmetre	$\Delta + 10\%$			$\Delta - 10\%$		
	C_{G,out,H_2S}	C_{L,re,SO_4}	Sofre	C_{G,out,H_2S}	C_{L,re,SO_4}	Sofre
k_6	0.04	0.10	-0.68	0.04	-0.10	0.74
k_{L,H_2S}	-0.06	0.03	-0.14	0.16	-0.04	0.17
k_{L,O_2}	0.04	-0.22	1.23	0.04	0.24	-1.35
δ_B	0.52	0.14	-0.36	-0.60	-0.14	0.44
δ_L	-0.06	0.01	0.00	0.14	-0.01	0.00
Capes	Nº capes +1			Nº capes -1		
nvs	-1.33	0.21	-0.63	1.44	-0.29	1.07
nb	-0.02	-0.04	0.00	0.10	0.05	-0.00

La concentració de sofre total acumulat al biofilm al temps final de simulació es veu fonamentalment afectada per el coeficient de Henry de l'oxigen (H_{O_2}), el coeficient de transferència de l'oxigen (K_{L,O_2}), les constants cinètiques k_1 , k_2 , k_4 i k_6 i el coeficient de Henry del sulfur d'hidrogen (H_{H_2S}). En general, sorprèn la poca sensibilitat del sofre respecte del coeficient de transferència de matèria del sulfur d'hidrogen, fet que indica que el procés està limitat probablement per la transferència d'oxigen de la fase gas a la fase líquida, en aquestes condicions.

La concentració de sortida del contaminant és altament sensible a l'àrea de transferència, el coeficient cinètic de la formació de sofre elemental (k_1), el factor de correcció de la cinètica de degradació (a_1), el coeficient cinètic (k_2) i el gruix de la biopel·lícula (δ_B). En un segon terme, es detecta certa influència dels coeficients de Henry, de difusivitat i de transferència del sulfur d'hidrogen (H_{H_2S} , D_{H_2S} i k_{L,H_2S} , respectivament). Degut a que l'eliminació del contaminant ve marcada per l'àrea de transferència, la cinètica de degradació de la reacció de formació de sofre elemental (R_{B1}), la quantitat de biomassa que ve definida pel gruix de la biopel·lícula i els coeficients de Henry, de difusivitat i de transferència del sulfur d'hidrogen. En aquest cas la transferència de l'oxigen juga un paper secundari, fet que s'explica amb la reacció de degradació del sulfur d'hidrogen. En el primer pas de la degradació, el sulfur d'hidrogen és convertit a sofre elemental, requerint mig mol d'oxigen per cada mol de sulfur d'hidrogen, mentre que per obtenir la conversió total a sulfat es requereixen un mol i mig d'oxigen. En aquest sentit, en el model formulat per Li *i col.* (2002), van observar que la concentració de sortida de la fase gas només es veia afectada per la difusivitat al biofilm i la cinètica de degradació.

Globalment, si s'avaluen els 6 paràmetres que afecten més al procés de degradació del sulfur d'hidrogen (efecte sobre la concentració de sortida del gas, el sulfat a la recirculació i el sofre acumulat), destaca en primer lloc l'efecte del coeficient de Henry de l'oxigen (H_{O_2}), seguit de l'àrea del material (apv), el coeficient cinètic de la formació de sofre elemental (k_1), el coeficient de transferència de matèria de l'oxigen (k_{L,O_2}), el factor de correcció de la cinètica (a_1), el gruix de la biopel·lícula (δ_B) i el coeficient cinètic k_2 . La difusivitat del sulfat a través de la capa biofilm i líquida presenta un efecte negligible sobre els tres paràmetres avaluats. La contribució del coeficient de Henry i l'àrea del

material sobre la resposta del model ja havia estat observada amb anterioritat (Dorado *i col.*, 2008).

El gruix de la capa de líquid (δ_L) presenta un efecte significatiu sols quan s'avalua la concentració de sortida de la fase gas, degut a la resistència que troba el contaminant al passar la capa líquida estacionària. Contràriament al observat per Barton *i col.* (1998) i Kim i Deshusses (2003) que mitjançant l'anàlisi de sensibilitat dels seus models van determinar que el gruix de la capa líquid presenta un efecte negligible sobre l'eficàcia d'eliminació, comparat amb la sensibilitat envers altres paràmetres com ara la cinètica de degradació o la difusió a través del biofilm. Per altra banda, el gruix de la capa líquid, que és difícil de determinar experimentalment, presenta un efecte negligible sobre la concentració de sulfat i sofre elemental.

Per tal d'avaluar la sensibilitat del model enfront el nombre de capes simulades s'ha simulat el model suposant ± 1 capa, en la direcció axial (z) (nvs) i a l'interior del biofilm, horitzontalment (nb). L'anàlisi de sensibilitat mostra que la variació del nombre de capes verticals (nvs) afecta a la resposta de la fase gas. A l'augmentar el nombre de capes modelitzades el model s'aproxima més a la realitat, tanmateix, també augmenta la complexitat matemàtica del sistema i, per tant, el temps de simulació. Per aquest motiu es considera que la discretització és suficientment adient per la complexitat del sistema d'equacions que es genera. El nombre de capes de biofilm del que es parteix d'inici presenta un efecte negligible sobre les concentracions a la fase gas, al sulfat a la recirculació i el sofre al biofilm, indicant que s'està treballant amb el nombre de capes adient per a la modelització.

Els resultats obtinguts amb l'anàlisi de sensibilitat indiquen que el procés d'oxidació biològica del sulfur d'hidrogen presenta una forta limitació deguda a la transferència d'oxigen, fet que és corroborat amb els resultats obtinguts a l'operar biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen (Capítol 0).

Tot i que l'anàlisi de sensibilitat mostra que el model es veu afectat per una gran varietat de paràmetres no és possible estimar-los tots, ja que llavors es donarien problemes d'identificabilitat dels paràmetres estimats. La selecció dels paràmetres a estimar ha estat correcte, donats els resultats de l'anàlisi de sensibilitat.

En simulacions prèvies al procés d'ajust de paràmetres, es va determinar que els valors obtinguts d'àrea del material optimitzats eren d'aproximadament uns $1000 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, gairebé el doble del valor bibliogràfic. Aquests valors són físicament improbables, ja que a la superfície del material de rebliment hi creix el biofilm, provocant una disminució de l'àrea específica del material de rebliment (Alonso *i col.*, 2001). Tanmateix, el fet que a l'estimar l'àrea de transferència s'obtinguin valors sobredimensionats està indicant que existeix algun paràmetre que està infradimensionat. Per aquest motiu es va realitzar el pre-ajust d'alguns paràmetres per tal de veure si era possible compensar l'efecte de l'àrea de transferència variant algun altre paràmetre, procurant que els valors estiguessin dins un rang físicament acceptable. Aquests proves demostraren que els gruixos de les capes

biofilm i líquida podien compensar el probable sobredimensionat en l'àrea del material de rebliment. Per aquest motiu, es va decidir optimitzar el factor de correcció de la cinètica (a_1), el coeficient de transferència de matèria de l'oxigen i del sulfur d'hidrogen (k_{L,O_2} i k_{L,H_2S}), i els gruixos de les capes líquida i biofilm (δ_L i δ_B) (Figura 74).

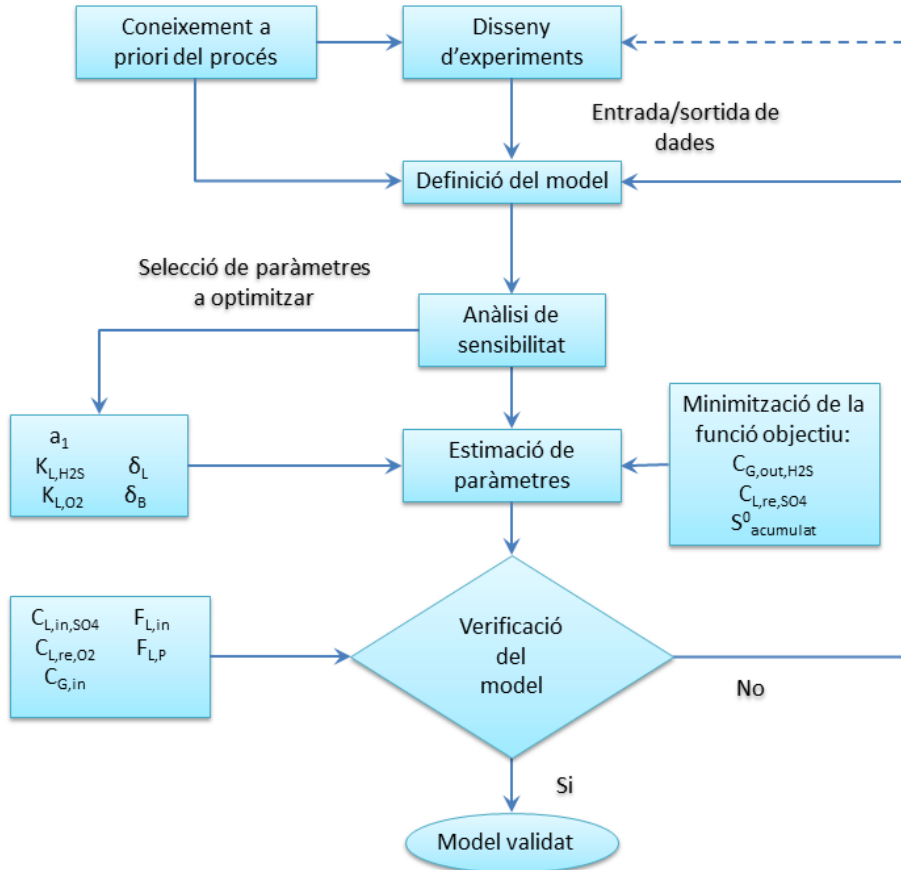


Figura 74: Esquema del procés de modelització del BFP. Adaptació de Mehra (1974).

Addicionalment, i donada l'elevada sensibilitat del model al nombre de capes verticals (nvs) s'ha realitzat un anàlisi del model simulant nvs en el rang de 2 a 14 capes. S'ha avaluat la concentració a la fase gas a la sortida de l'equip, a la meitat i a la sortida de la primera capa, i la concentració de contaminant a la recirculació (Taula 39).

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

Taula 39: Anàlisi de la resposta del model avaluant les concentracions de sulfur d'hidrogen a la fase gas i a la recirculació simulant de 2-14 capes nvs parells.

Nº capes nvs	% RE _{out}	% RE _{meitat}	% RE _{primera}	C _{L, re, H₂S} (mg l ⁻¹)
2	97.57	87.65	87.65	0.47
4	97.04	97.04	78.78	0.80
6	95.13	97.91	71.83	1.05
8	93.22	98.86	66.43	1.24
10	91.48	99.32	61.91	1.40
12	89.74	99.56	58.09	1.53
14	88.17	99.70	54.78	1.64

L'anàlisi mostra que l'eficàcia d'eliminació global de l'equip, predita pel model, augmenta al disminuir el nombre de capes simulades, principalment per la disminució de l'efecte de desorció a la sortida del BFP. Aquest fet està relacionat amb l'increment en la concentració de sulfur d'hidrogen que s'acumula a la fase líquida, al augmentar el nombre de capes simulades. Donat que, al augmentar el contingut en sulfur d'hidrogen a la fase líquida, es dona més desorció del contaminant a la última capa. L'eficàcia d'eliminació a la sortida de la primera capa disminueix a l'augmentar el nombre de capes simulades, ja que el gruix de la capa simulada disminueix i, per tant, el volum de reacció de la capa. Tanmateix, la % RE a la meitat de l'equip augmenta a l'augmentar el nombre de capes. Arribant a l'extrem que per un nombre de capes superior a 4 l'eficàcia d'eliminació és superior a la meitat de l'equip que a la sortida, fet que no correspon al que s'observa experimentalment. Així doncs, s'ha decidit simular amb 8 capes verticals (nvs) ja que amb aquest valor el temps de simulació és raonable, i la sensibilitat en aquest punt és acceptable.

6.2.5. Validació del model del biofiltre a escala laboratori

Una vegada calibrat el model cal validar-lo, és a dir, cal realitzar la simulació en un període diferent del que s'ha utilitzat per l'ajust, ja que s'ha d'avaluar si el model descriu el comportament d'aquests tipus de sistemes en condicions diferents a les utilitzades en la calibració del model. Per a realitzar aquestes simulacions s'han usat les dades corresponents a l'operació entre el 10 d'abril i el 13 de juliol de 2012. L'elecció d'aquest període ha estat motivada pel fet que al final de l'operació es va efectuar un procés de neteja biològica com el que s'ha usat pel calibratge (Taula 40 i Figura 75). En aquest període la concentració mitjana de sulfur d'hidrogen fou de 1330 ppm_v, sense aplicar augments de càrrega.

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

Taula 40: Variables d'operació per al període escollit per a la validació (Montebello, 2013).

Variable	Valor	Unitats
F_G	47.8	$l\ h^{-1}$
C_{G,in,H_2S}	0-1330	ppm_v
C_{G,out,H_2S}	0	ppm_v
F_{G,O_2}	18.75	$l\ h^{-1}$
$F_{L,in}$	0.11-0.69	$l\ h^{-1}$
$F_{L,P}$	0.11-0.69	$l\ h^{-1}$
C_{L,in,O_2}	4	$mg\ l^{-1}$
C_{L,in,SO_4}	77.7-91.7	$mg\ l^{-1}$
C_{L,re,O_2}	0.00-6.24	$mg\ l^{-1}$
Temps	3286	h

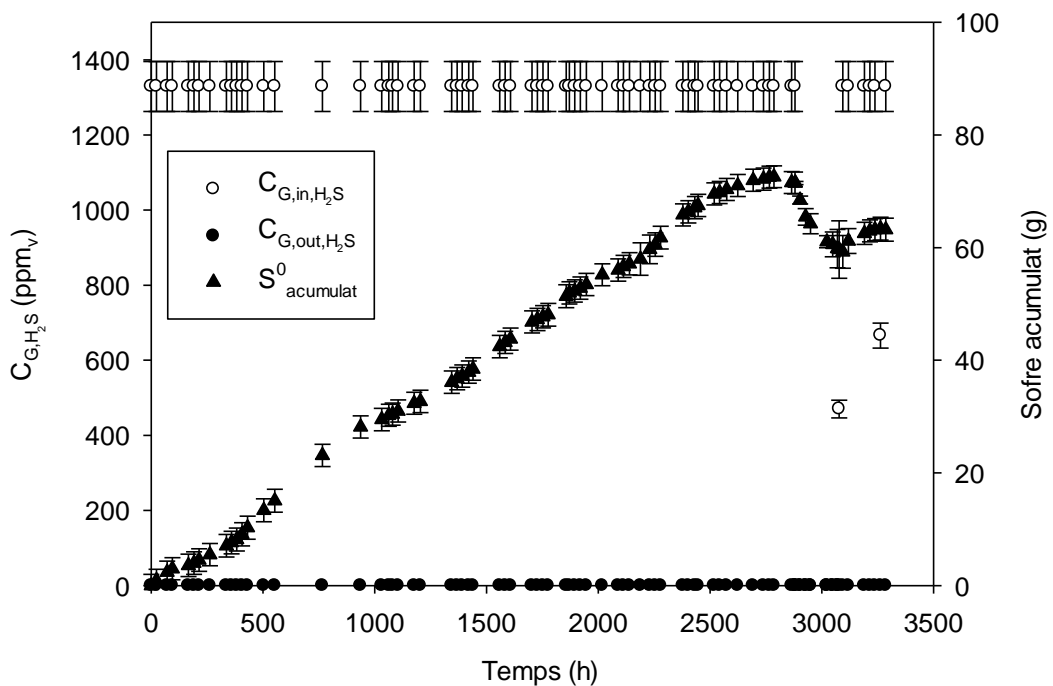


Figura 75: Acumulació de sofre elemental ($S^0_{acumulat}$), entrada (C_{G,in,H_2S}) i sortida (C_{G,out,H_2S}) de sulfur d'hidrogen durant l'operació usada per a la validació dels paràmetres del model matemàtic adaptat al biofiltre a escala laboratori.

La simulació de l'evolució de la concentració de sulfur d'hidrogen a l'entrada de l'equip, a la sortida de la primera capa, a la meitat i a la sortida de l'equip, experimental i simulada, es mostra a la Figura 76. Aquest període es caracteritza per una entrada constant de contaminant, fins a una parada de l'alimentació entre les 2882-3070 hores d'operació, al llarg de la qual es va efectuar una oxidació biològica parcial del sofre acumulat al material de rebliment. El descens en la concentració d'entrada de sulfur d'hidrogen al final del període (hora 3263) correspon a una fallada en el sistema d'entrada de contaminant.

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

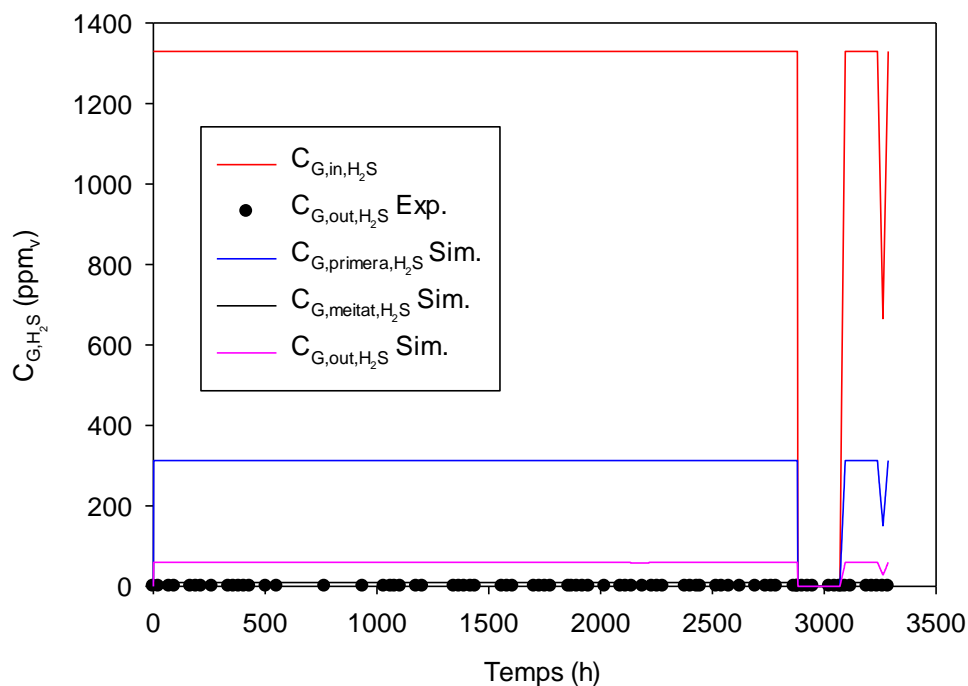


Figura 76: Concentracions experimentals de sulfur d'hidrogen a l'entrada del BFP (C_{G,in,H_2S}) i a la sortida (C_{G,out,H_2S} Exp.), a la primera capa simulada ($C_{G,primera,H_2S}$ Sim.), a la meitat ($C_{G,meitat,H_2S}$ Sim.) i a la sortida de l'equip (C_{G,out,H_2S} Sim.), pel període de validació usat amb el model adaptat al biofiltre a escala laboratori.

En aquest cas, igual que en el període de calibratge, la concentració de sulfur d'hidrogen a la sortida simulada (59 ppm_v) i l'experimental (0 ppm_v) difereixen lleugerament, degut a la desabsorció (stripping) del contaminant a la recirculació que preveu el model. Les dades han superat el test de la t-Student amb un nivell de significació de 0.05, amb una t-crítica de 1.96 i una t-test de -34.24, amb 152 graus de llibertat.

L'evolució del sulfat a la fase líquida en aquest període és més complexa que en el període usat per a l'ajust, ja que l'aportació de medi mineral en aquest període va presentar variacions de fins al 77 %. Els descensos observats en la concentració de sulfat són deguts a l'increment en la renovació de la fase líquida (Figura 77).

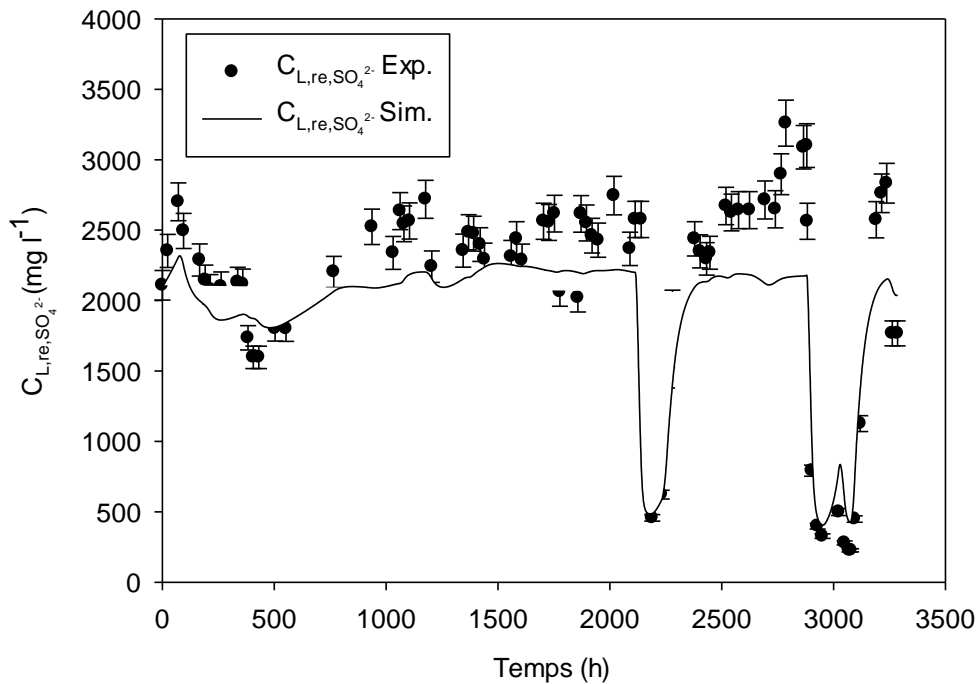


Figura 77: Evolució del sulfat a la fase líquida simulada ($C_{L, re, SO_4^{2-}}\ Sim.$) i experimental ($C_{L, re, SO_4^{2-}}\ Exp.$) al llarg del període usat per a la validació del model matemàtic adaptat al biofiltre a escala laboratori.

El model respon a la tendència observada en la concentració de sulfat. Tanmateix, els valors són lleugerament inferiors als experimentals, probablement degut a la diferència observada entre la concentració de sulfur d'hidrogen simulada i experimental a la sortida de l'equip, tal i com s'ha mostrat a la Figura 77. Aquesta diferència entre la concentració simulada i l'experimental ha de provocar forçosament diferències entre les concentracions de sofre o sulfat simulats i experimentals, donat que són els únics productes de la reacció. Per als episodis de descens en la concentració de sulfat a la fase líquida (relacionats amb un increment de l'aportació de medi mineral) l'ajust és molt satisfactori. Les majors diferències es troben als valors de concentració de sulfat per sobre de $2400\ mg\ l^{-1}$. Donades les grans variacions observades en les dades experimentals, no s'ha superat el test de la t-Student amb un nivell de significació de 0.05, amb una t-crítica de 1.96 i una t-test de 3.30, amb 152 graus de llibertat.

Les dades experimentals referents a l'acumulació de sofre elemental a l'equip mostren una elevada variabilitat (Figura 78), sobretot al final del període d'acumulació de sofre (2900 hores d'operació). Els valors que es mostren d'acumulació de sofre elemental parteixen de la realització d'un balanç de matèria, de tal manera que s'acumulen els errors de les mesures.

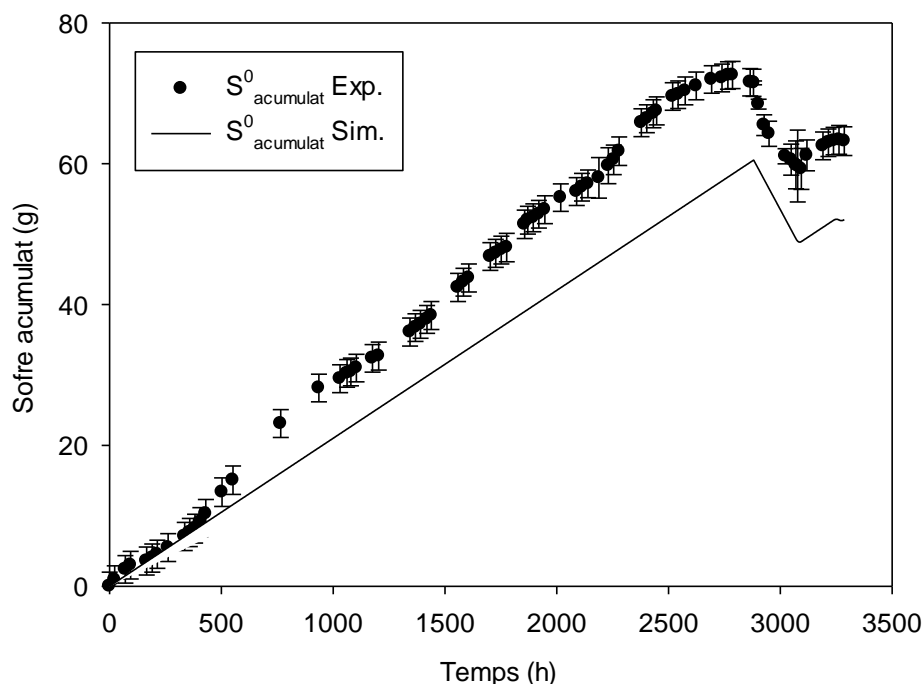


Figura 78: Acumulació de sofre simulat ($S^0_{acumulat} Exp.$) i experimental ($S^0_{acumulat} Sim.$) en el període usat per a la validació del model adaptat al biofiltre a escala laboratori.

L'acumulació de sofre elemental simulat és constant, ja que la càrrega de contaminant alimentada a l'equip fou constant fins al temps d'operació de 2900 hores. Tanmateix, no succeeix el mateix amb les dades experimentals, ja que l'acumulació de sofre per al període de calibratge presentava un valor mitjà de $22 \text{ g S}^0 \text{ h}^{-1}$ amb una variació del 26% (alimentant 1306 ppm_v de H_2S), mentre que en el període usat per la validació l'acumulació mitjana fou de $22 \text{ g S}^0 \text{ h}^{-1}$ amb una variació del 42%. La gran variació en les dades experimentals es la causant de la diferència entre les dades simulades i les experimentals, en relació a la quantitat de sofre acumulat a l'equip. A més a més, aquesta diferència és acumulativa, de tal manera que, com és lògic, al final del període les diferències entre el model i les dades experimentals siguin més significatives. Igual com succeïa en el cas de l'ajust del sulfat, les dades experimentals i simulades de sofre acumulat al material de rebliment no han superat el test de la t-Student amb un nivell de significació de 0.05, amb una t-crítica de 1.96 i una t-test de 5.90, amb 152 graus de llibertat. Tanmateix, el model prediu correctament la tendència en l'acumulació de sofre elemental. Sense tenir en compte el càlcul acumulatiu el valor predit de la velocitat de producció de sofre a l'interior del BFP és molt satisfactori.

6.3. Model matemàtic per a un biofiltre a escala industrial

Un cop validat el model del BFP a escala laboratori, s'ha ajustat el model a les característiques del biofiltre a escala industrial, descrit al capítol 0. Les principals modificacions del model descrit a l'apartat anterior estan relacionades amb la distribució del corrent gasós i líquid al BFP industrial. Aquest biofiltre consta de 4 mòduls, tal i com es mostrava a la Figura 15. Pels dos primers mòduls el biogàs i la fase líquida circulen a

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

contracorrent, mentre que als dos últims mòduls el gas i el líquid circulen en paral·lel. Per altra banda, l'equip consta de dos nivells de dutxes. Aquests fets impliquen una major complexitat del model matemàtic, i per aquest motiu s'han afegit les variables $F_{L,1}$ i $F_{L,2}$, que són els cabals de recirculació a les dutxes inferiors i a les dutxes superiors, respectivament. També s'han definit dues noves concentracions a la fase líquida $C_{L,t,3}$ i $C_{L,t,6}$ que representen la concentració al líquid a l'entrada dels mòduls 1 i 4, respectivament. El volum del llit de rebliment s'ha dividit en 8 seccions, dues per cada mòdul (Figura 79).

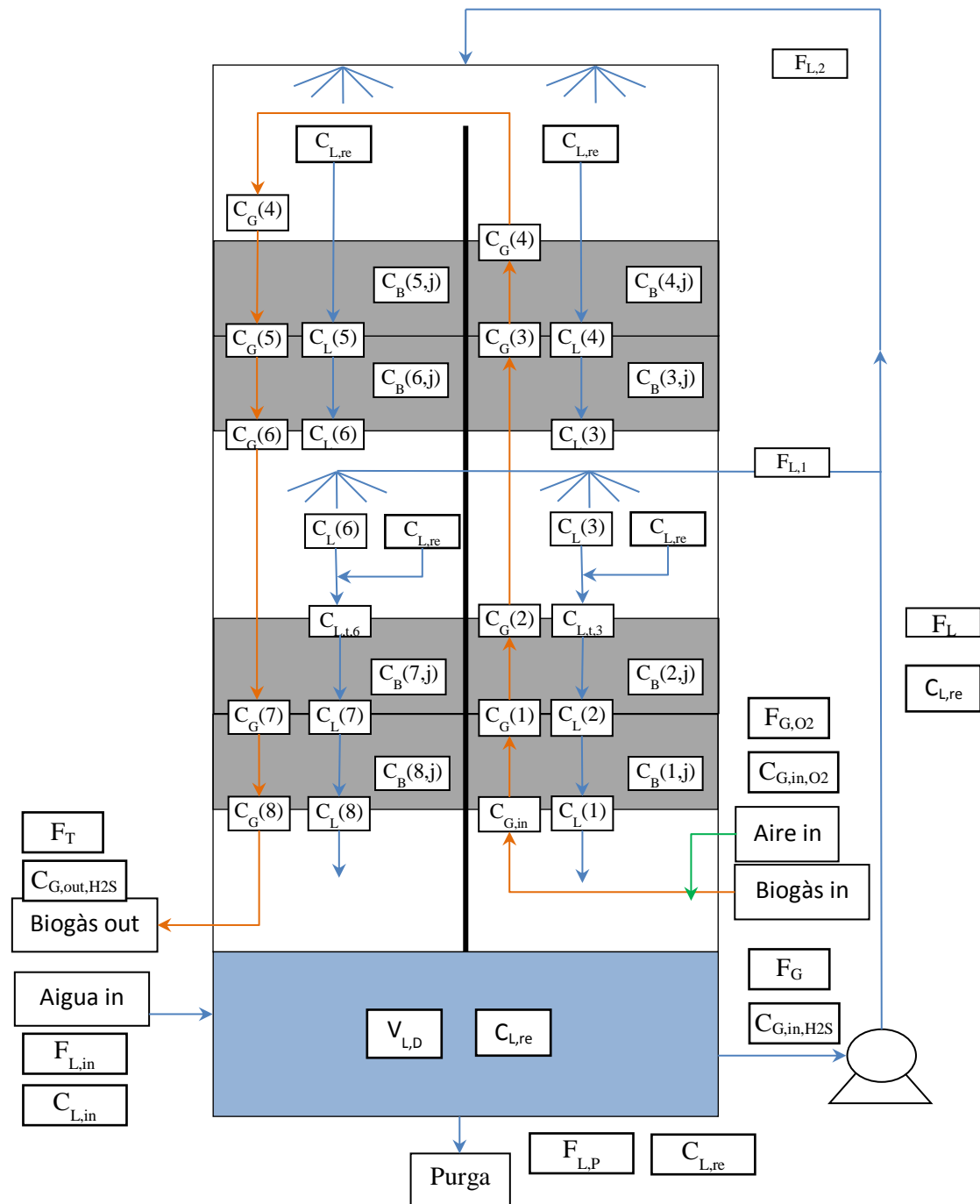


Figura 79: Esquema del BFP de la EDARM en relació a les variables del model.

6.3.1. Resolució matemàtica del model del biofiltre a escala industrial

Les equacions usades per realitzar el balanç de matèria al BFP de la EDARM són les mateixes que les usades en el balanç del BFP a escala laboratori. Tanmateix, degut a la diferent hidrodinàmica d'aquest equip s'han modificat els balanços al decantador i a la fase líquida, d'acord amb les equacions 112 a la 124, on les variables queden definides a les taules 42-45 i 34.

a) Balanç de matèria al decantador

A continuació es descriu l'equació general per al balanç de sulfur d'hidrogen, oxigen i sulfat (on k indica l'espècie amb la que es fa el balanç: H₂S, O₂ o SO₄²⁻) al decantador, equació 112:

$$\frac{dC_{L, re, k}}{dt} = \frac{F_1 \cdot C_{L, k} (1) + F_1 \cdot C_{L, k} (8) - F_{L, P} \cdot C_{L, re, k} + F_{L, in} \cdot C_{L, in, k} - F_L \cdot C_{L, re, k}}{V_{L, D}} \quad 112$$

On F₁ es defineix com el cabal de líquid que arriba al decantador, per separat, a través dels mòduls 1 i 4, i és funció dels cabals de les dutxes superiors i inferiors. Definit per l'equació 113:

$$F_1 = \frac{F_{L, 1} + F_{L, 2}}{2} \quad 113$$

Degut a la configuració de l'equip el balanç a la fase líquida per al sulfur d'hidrogen i l'oxigen s'ha de definir per cada una de les capes del biofiltre, tal i com es descriu de l'equació 114 a la 121, on el subíndex H₂S/O₂ indica que el balanç es pot realitzar amb el sulfur d'hidrogen i/o l'oxigen.

i. Balanç a la fase líquida

$$\left. \frac{dC_{L, H_2S/O_2} (i)}{dt} \right|^{i=1} = \frac{F_1}{V_{L, nvs}} \cdot \left(C_{L, H_2S/O_2} (i+1) - C_{L, H_2S/O_2} (i) \right) + \frac{K_{L, H_2S/O_2} \cdot a}{\phi} \left(\frac{C_{G, H_2S/O_2} (i)}{H_{H_2S/O_2}} - C_{L, H_2S/O_2} (i) \right) - \frac{a \cdot D_{H_2S/O_2}}{\phi \cdot \delta_L} \cdot \left(C_{L, H_2S/O_2} (i) - C_{B, H_2S/O_2} (i, 1) \right) \quad 114$$

$$\left. \frac{dC_{L, H_2S/O_2} (i)}{dt} \right|^{i=2} = \frac{F_1}{V_{L, nvs}} \cdot \left(C_{L, t, 3, H_2S/O_2} - C_{L, H_2S/O_2} (i) \right) + \frac{K_{L, H_2S/O_2} \cdot a}{\phi} \left(\frac{C_{G, H_2S/O_2} (i)}{H_{H_2S/O_2}} - C_{L, H_2S/O_2} (i) \right) - \frac{a \cdot D_{H_2S/O_2}}{\phi \cdot \delta_L} \cdot \left(C_{L, H_2S/O_2} (i) - C_{B, H_2S/O_2} (i, 1) \right) \quad 115$$

$$\left. \frac{dC_{L,H_2S/O_2}(i)}{dt} \right|^{i=3} = \frac{F_2}{V_{L,nvs}} \cdot \left(C_{L,H_2S/O_2}(i+1) - C_{L,H_2S/O_2}(i) \right) + \frac{K_{L,H_2S/O_2} \cdot a}{\phi} \left(\frac{C_{G,H_2S/O_2}(i)}{H_{H_2S/O_2}} - C_{L,H_2S/O_2}(i) \right) - \frac{a \cdot D_{H_2S/O_2}}{\phi \cdot \delta_L} \cdot \left(C_{L,H_2S/O_2}(i) - C_{B,H_2S/O_2}(i,1) \right) \quad 116$$

$$\left. \frac{dC_{L,H_2S/O_2}(i)}{dt} \right|^{i=4} = \frac{F_2}{V_{L,nvs}} \cdot \left(C_{L, re, H_2S/O_2} - C_{L,H_2S/O_2}(i) \right) + \frac{K_{L,H_2S/O_2} \cdot a}{\phi} \left(\frac{C_{G,H_2S/O_2}(i)}{H_{H_2S/O_2}} - C_{L,H_2S/O_2}(i) \right) - \frac{a \cdot D_{H_2S/O_2}}{\phi \cdot \delta_L} \cdot \left(C_{L,H_2S/O_2}(i) - C_{B,H_2S/O_2}(i,1) \right) \quad 117$$

$$\left. \frac{dC_{L,H_2S/O_2}(i)}{dt} \right|^{i=5} = \frac{F_2}{V_{L,nvs}} \cdot \left(C_{L, re, H_2S/O_2} - C_{L,H_2S/O_2}(i) \right) + \frac{K_L \cdot a}{\phi} \left(\frac{C_{G,H_2S/O_2}(i)}{H} - C_{L,H_2S/O_2}(i) \right) - \frac{a \cdot D}{\phi \cdot \delta_L} \cdot \left(C_{L,H_2S/O_2}(i) - C_{B,H_2S/O_2}(i,1) \right) \quad 118$$

$$\left. \frac{dC_{L,H_2S/O_2}(i)}{dt} \right|^{i=6} = \frac{F_2}{V_{L,nvs}} \cdot \left(C_{L,H_2S/O_2}(i-1) - C_{L,H_2S/O_2}(i) \right) + \frac{K_{L,H_2S/O_2} \cdot a}{\phi} \left(\frac{C_{G,H_2S/O_2}(i)}{H_{H_2S/O_2}} - C_{L,H_2S/O_2}(i) \right) - \frac{a \cdot D_{H_2S/O_2}}{\phi \cdot \delta_L} \cdot \left(C_{L,H_2S/O_2}(i) - C_{B,H_2S/O_2}(i,1) \right) \quad 119$$

$$\left. \frac{dC_{L,H_2S/O_2}(i)}{dt} \right|^{i=7} = \frac{F_1}{V_{L,nvs}} \cdot \left(C_{L, t, 6, H_2S/O_2} - C_{L,H_2S/O_2}(i) \right) + \frac{K_{L,H_2S/O_2} \cdot a}{\phi} \left(\frac{C_{G,H_2S/O_2}(i)}{H_{H_2S/O_2}} - C_{L,H_2S/O_2}(i) \right) - \frac{a \cdot D_{H_2S/O_2}}{\phi \cdot \delta_L} \cdot \left(C_{L,H_2S/O_2}(i) - C_{B,H_2S/O_2}(i,1) \right) \quad 120$$

$$\left. \frac{dC_{L,H_2S/O_2}(i)}{dt} \right|^{i=8} = \frac{F_1}{V_{L,nvs}} \cdot \left(C_{L,H_2S/O_2}(i-1) - C_{L,H_2S/O_2}(i) \right) + \frac{K_{L,H_2S/O_2} \cdot a}{\phi} \left(\frac{C_{G,H_2S/O_2}(i)}{H_{H_2S/O_2}} - C_{L,H_2S/O_2}(i) \right) - \frac{a \cdot D_{H_2S/O_2}}{\phi \cdot \delta_L} \cdot \left(C_{L,H_2S/O_2}(i) - C_{B,H_2S/O_2}(i,1) \right) \quad 121$$

On F_2 es defineix com el cabal de líquid que percola a través dels mòduls 2 i 3, equació 122:

$$F_2 = \frac{F_{L,2}}{2} \quad 122$$

I $C_{L, re, 3, k}$ i $C_{L, re, 6, k}$ queden definides com les concentracions a l'entrada del mòdul 1 i 4 respectivament, d'acord amb les equacions 123 i 124 (on k indica l'espècie amb la que es fa el balanç: H_2S , O_2 o SO_4^{2-}):

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

$$C_{L,t,3,k} = \frac{\frac{F_{L,1}}{2} \cdot C_{L,re,k} + F_2 \cdot C_{L,k}}{F_1} \quad (3) \quad 123$$

$$C_{L,t,6,k} = \frac{\frac{F_{L,1}}{2} \cdot C_{L,re,k} + F_2 \cdot C_{L,k}}{F_1} \quad (6) \quad 124$$

On k pot ser sulfur d'hidrogen, oxigen o sulfat a la fase líquida. Per a definir la concentració de sulfat a la fase líquida, s'usen les mateixes equacions sense el terme de transferència de matèria des de la fase gas (equacions 114-121).

A continuació, a les taules 41-44 es descriuen els paràmetres d'entrada i sortida del model. S'han usat els mateixos valors de la cinètica, els coeficients de difusió i de Henry que en el model del BFP a escala laboratori (Taula 33).

Taula 41: Variables d'operació per al model BFP a escala industrial.

Paràmetre	Nom
$C_{G,in,H2S}$	Concentració de H ₂ S del gas d'entrada
$C_{L,in}$	Concentració al medi mineral de H ₂ S, O ₂ i SO ₄ ²⁻ .
F_G	Cabal de biogàs
$F_{G,O2}$	Cabal d'aire subministrat
F_L	Cabal de líquid recirculat
$F_{L,in}$	Cabal d'aportació de medi mineral
$F_{L,P}$	Cabal de líquid de purga
F_T	Cabal total de gas $F_T = F_G + F_{G,O2}$

97

Taula 42: Variables de disseny per al model BFP a escala industrial.

Paràmetre	Nom	Valor	Unitats	Font	Nº equació
A	Àrea de transferència	1247.40	m ²	$A = apv \cdot V_{bed}$	125
A_{bed}	Secció del llit	1.32	m ²	Disseny del BFP	-
h_R	Altura reactor	5.37	m	Disseny del BFP	-
A_{nvs}	Àrea de contacte d'una capa	155.92	m ²	$A_{nvs} = \frac{A}{nvs}$	126
apv	Àrea específica	175.00	m ² m ⁻³	Kevin cop. (2013)	-
Di_r	Diàmetre reactor	1.30	m	Disseny del BFP	-
V_{bed}	Volum del llit	7127.70	l	$V_{bed} = A_{bed} \cdot h_R$	127
ε_{mat}	Porositat del material	0.9	-	Kevin cop. (2013)	-
DH	Hold up	0.3	m	Operació del BFP	-

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

Paràmetre	Nom	Valor	Unitats	Font	Nº equació
	dinàmic				
V_B	Volum del biofilm	26.18	l	$V_B = A \cdot \delta_B$	128
V_G	Volum de gas	5990.6	l	$V_G = \varepsilon_{mat} \cdot V_{bed} - V_B$	129
V_{G-nvs}	Volum d'una capa de gas	748.82	l	$V_{G-nvs} = \frac{V_G}{nvs}$	130
V_L	Volum de líquid al rebliment	398.20	l	$V_L = A_{bed} \cdot DH$	131
$V_{L,D}$	Volum de líquid al decantador	2601.8	l	$V_{L,D} = V_{L,T} - V_L$	132
$V_{L,T}$	Volum de líquid total	3000	l	Disseny del BFP	-
V_{L-nvs}	Volum d'una capa de líquid	49.77	l	$V_{L-nvs} = \frac{V_L}{nvs}$	133
ε	Porositat del llit	0.8405	-	$\varepsilon = \frac{V_G}{V_{bed}}$	25
φ_L	Hold up líquid	0.0559	-	$\varphi_L = \frac{V_L}{V_{bed}}$	134

Taula 43: Paràmetres de simulació per al model BFP a escala industrial.

Paràmetre	Nom	Valor
nb	nº capes del biofilm	10
nvs	nº capes verticals	8

Taula 44: Variables de sortida per al model BFP a escala industrial.

Paràmetre	Nom	Unitats
C_B	Concentració al biofilm de H_2S , S^0 , O_2 i SO_4^{2-} .	$mg\ l^{-1}$
C_G	Concentració al gas de H_2S i O_2 .	$mg\ l^{-1}$
C_L	Concentració al líquid de H_2S , O_2 i SO_4^{2-} .	$mg\ l^{-1}$
$C_{L,re}$	Concentració a la recirculació i la purga de H_2S , O_2 i SO_4^{2-} .	$mg\ l^{-1}$
$C_{L,t,3}$	Concentració al líquid a l'entrada del mòdul 1 de H_2S , O_2 i SO_4^{2-} .	$mg\ l^{-1}$
$C_{L,t,6}$	Concentració al líquid a l'entrada del mòdul 2 de H_2S , O_2 i SO_4^{2-} .	$mg\ l^{-1}$
R_{B1}	Velocitat de formació de sofre	$mg\ l^{-1}\ h^{-1}$ 73
R_{B2}	Velocitat de formació de sulfat	$mg\ l^{-1}\ h^{-1}$ 74

6.3.2. Ajust de paràmetres per al model del biofiltre a escala industrial

El període escollit per l'ajust del model adaptat al BFP industrial, tenint en compte la disponibilitat de dades i la minimització d'episodis no previstos, ha estat del 4/10/11 al 24/10/11, amb un total de 20 dies d'operació, treballant a pH de 2.6 i eliminant de 1268 a 1749 ppm_v de sulfur d'hidrogen present al biogàs (Taula 45 i Figura 80). L'elecció d'aquest període ha vingut determinada per què les condicions d'operació foren comparables a les usades en el model del BFP a escala laboratori. Algunes de les dades adquirides, com ara la concentració de sulfur d'hidrogen i de sulfat es mostregen de forma puntual, aquest fet provoca que es tinguin poques dades experimentals. La concentració d'entrada de sulfur d'hidrogen s'ha calculat tenint en compte la dilució amb l'aire d'entrada.

Taula 45: Variables d'operació en el període simulat.

Variable	Valor	Unitats
F_G	57458-88706	l h ⁻¹
C_{G,in,H_2S}	1268-1749	ppm _v
C_{G,out,H_2S}	2-45	ppm _v
F_{G,O_2}	24000	l h ⁻¹
$F_{L,in}$	650-1458	l h ⁻¹
$F_{L,P}$	650-1458	l h ⁻¹
$C_{L,O_2,in}$	4.00	mg l ⁻¹
$C_{L,SO_4,in}$	199.68	mg l ⁻¹
Temps	480	h

Els errors instrumentals en aquest cas han estat del 5 % pel cabal de biogàs, la concentració de sulfat a la fase líquida d'aigua d'entrada i el cabal d'aigua de renovació. Per la concentració de sulfat a la purga s'ha assumit un 10 % d'error, ja que a més a més de l'error en la mesura, en aquest cas la concentració depèn del moment en el qual és fa la presa de mostra, ja que dins un cicle de pH la concentració de sulfat presenta variacions del 5 %. La mesura de la concentració de sulfur d'hidrogen a la fase gas és realitzada després d'efectuar una dilució amb aire, això implica un error en la mesura total del 15 %. L'error en el balanç de sofre a l'equip s'ha realitzat a partir d'aquests valors, a la Figura 80 es mostra l'error puntual calculat.

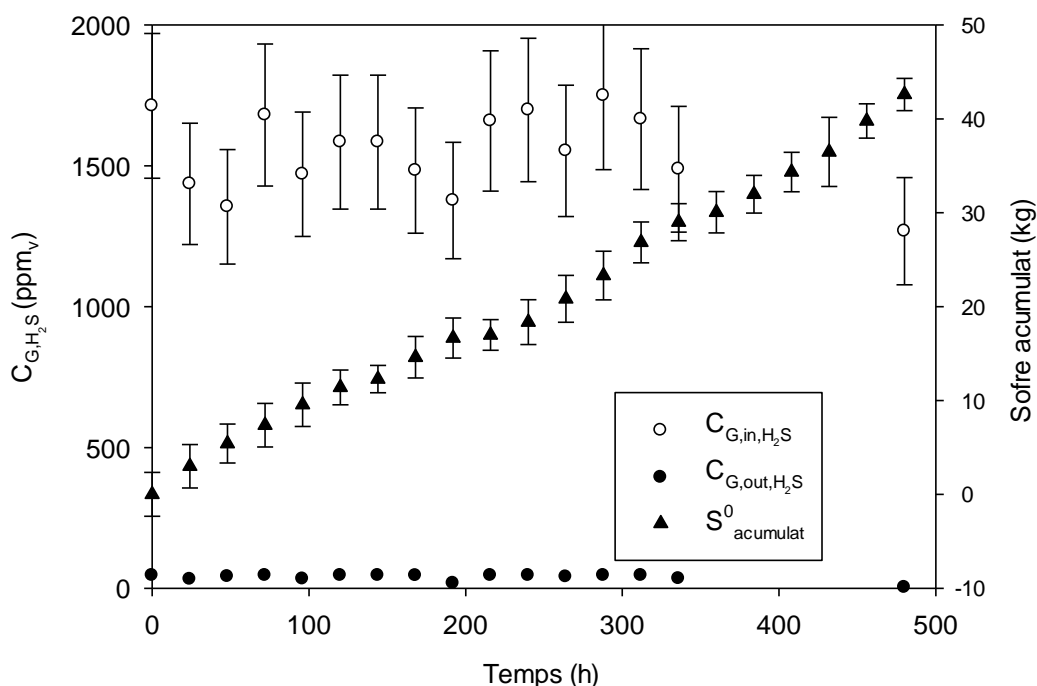


Figura 80: Acumulació de sofre elemental ($S^0_{acumulat}$), entrada (C_{G,in,H_2S}) i sortida (C_{G,out,H_2S}) de sulfur d'hidrogen durant l'operació usada per a l'ajust dels paràmetres del model matemàtic adaptat al biofiltre a escala industrial.

Donada la diferent freqüència de mostreig d'algunes de les variables de procés, s'ha usat la interpolació lineal entre dues mesures experimentals consecutives, per a les següents variables d'entrada del model: el cabal d'entrada de medi mineral ($F_{L,in}$), el cabal de purga ($F_{L,P}$), la concentració de sulfur d'hidrogen a l'entrada ($C_{G,H_2S,in}$) i el cabal de biogàs a tractar (F_G). Els paràmetres estimats són els mateixos que s'han usat per al model adaptat al biofiltre a escala laboratori: el factor de correcció de la cinètica (a_1), els coeficients de transferència de matèria del sulfur d'hidrogen i l'oxigen (K_{L,H_2S} i K_{L,O_2} , respectivament) i els gruixos de la biopel·lícula i de la capa líquida (δ_B i δ_L , respectivament). La minimització de la funció objectiu (Capítol 6.2.2) s'ha realitzat de forma anàloga al BFP a escala laboratori, és a dir, amb la concentració de sulfur d'hidrogen a la sortida de l'equip (C_{G,out,H_2S}), la concentració de sulfat a la recirculació ($C_{L,SO_4,re}$) i el sofre acumulat al llarg del temps d'experimentació (equació 109). Com a valor inicials de l'optimització s'han usat els paràmetres optimitzats al modelar el biofiltre a escala laboratori (Taula 37).

Taula 46: Variables optimitzades en el període d'ajust pel model en relació a un biofiltre a escala industrial.

Variables	Paràmetre inicial	Paràmetre optimitzat	Unitats
a_1	300	285.96	-
δ_B	$2.00 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	m
δ_L	$1.61 \cdot 10^{-6}$	$1.61 \cdot 10^{-6}$	m
K_{L,H_2S}	1.70	1.85	$m h^{-1}$
K_{L,O_2}	0.30	1.70	$m h^{-1}$

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

La optimització dels paràmetres ha donat com a resultat un increment del coeficient de transferència d'oxigen de 0.30 a 1.70, degut a la diferent configuració dels equips simulats. El disseny de doble pas del gas de l'equip industrial, representa una millora en la transferència d'oxigen respecte el BFP a escala laboratori.

La Figura 81 mostra que les concentracions de sortida experimentals estan en el rang de 2.4-45.0 ppm_v de H₂S, mentre que les simulades són inferiors, amb valors en el rang de 0.0-11.0 ppm_v. Experimentalment s'ha determinat una certa desabsorció del contaminant a la última capa, que no apareix al simular. Degut a la diferent configuració de l'equip, al augmentar l'altura de l'equip, disminueix la concentració de sulfur d'hidrogen, sense que es doni desabsorció a la última capa. Cal destacar que al final del període, entre l'hora 336 i 480 no es tenen dades de la fase gas i, per tant, les dades simulades corresponen a la interpolació lineal entre la concentració a temps 336 i 480 hores. Les dades experimentals i simulades no han superat el test de la t-Student amb un nivell de significació de 0.05, amb una t-crítica de 1.96 i una t-test de 41.87, amb 30 graus de llibertat. No obstant considerant l'ampli rang de variació de la concentració (de 0 a 1800 ppm_v) les prediccions que es mostren a la Figura 81 són molt satisfactòries i permeten predir l'eficàcia d'eliminació amb un baix error respecte els valors mesurats en l'equip.

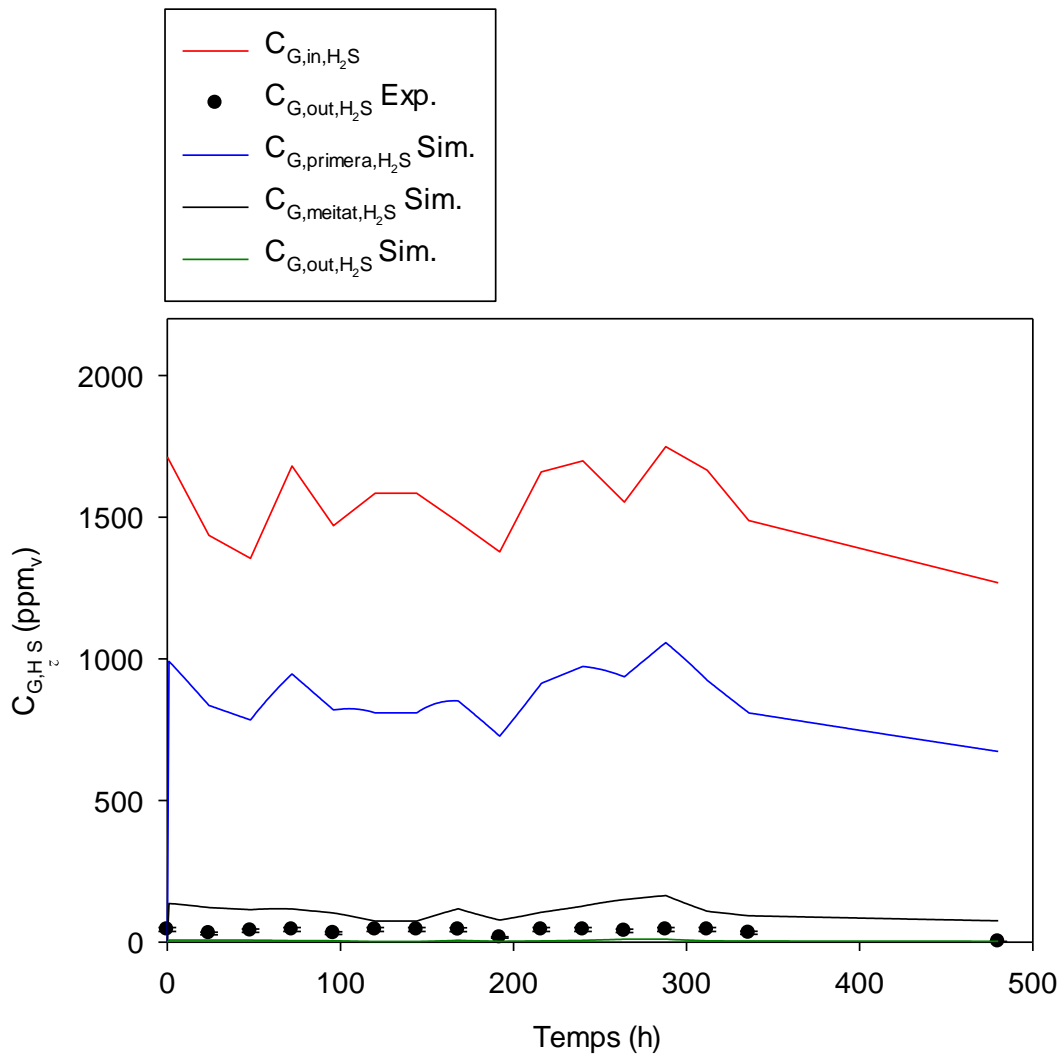


Figura 81: Concentracions experimentals de sulfur d'hidrogen a l'entrada del BFP (C_{G,in,H_2S}) i a la sortida (C_{G,out,H_2S} Exp.), a la primera capa simulada ($C_{G,primera,H_2S}$ Sim.), a la meitat ($C_{G,meitat,H_2S}$ Sim.) i a la sortida de l'equip (C_{G,out,H_2S} Sim.), pel període de calibratge usat amb el model adaptat al biofiltre a escala industrial.

Tal i com succeïa al simular el biofiltre a escala laboratori, la concentració de sulfat a la recirculació és molt dependent de la renovació de la fase líquida, les dades experimentals i simulades s'ajusten més per concentracions baixes de sulfat. Tot i que s'observen algunes variacions, el model prediu correctament la tendència d'aquest paràmetre (Figura 82). Tot i les poques dades experimentals de les que es disposa per aquest període, es pot afirmar que l'ajust és satisfactori. En aquest cas tampoc s'ha superat el test de la t-Student amb un nivell de significació de 0.05, amb una t-crítica de 1.96 i una t-test de 4.26, amb 30 graus de llibertat.

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

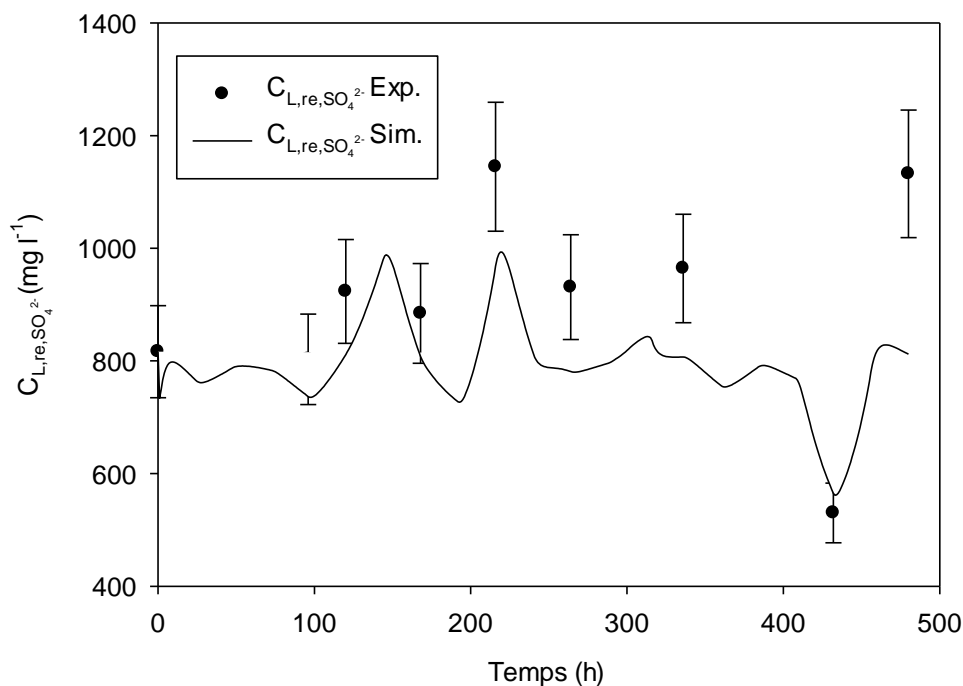


Figura 82: Evolució del sulfat a la fase líquida simulat ($C_{L, re, SO_4^{2-}}$ Sim.) i experimental ($C_{L, re, SO_4^{2-}}$ Exp.) al llarg del període usat per al calibratge del model matemàtic adaptat al biofiltre a escala industrial.

Com pot observar-se a la Figura 83, l'ajust de les dades experimentals i simulades d'acumulació de sofre ha estat satisfactori. Fins a les 200 hores d'operació les velocitats d'acumulació simulada i experimental segueixen la mateixa tendència, proporcionant un bon ajust. Tanmateix, a partir d'aquest punt, experimentalment els valors d'acumulació són inferiors als simulats, tot i que la tendència és similar. Malgrat que els valors simulats entre les hores 200 i 456 estan fora del rang de l'error experimental calculat, cal recordar que aquest error és el puntual. Estadísticament la bondat de l'ajust és satisfactòria, superant el test de la t-Student amb un nivell de significació de 0.05, amb una t-crítica de 1.96 i una t-test de -0.96, amb 40 graus de llibertat. Igual com succeïa al modelar la planta a escala laboratori l'ajust de l'acumulació de sofre elemental a l'equip simulat és satisfactori donades les grans variacions en enregistrades en el sistema experimental.

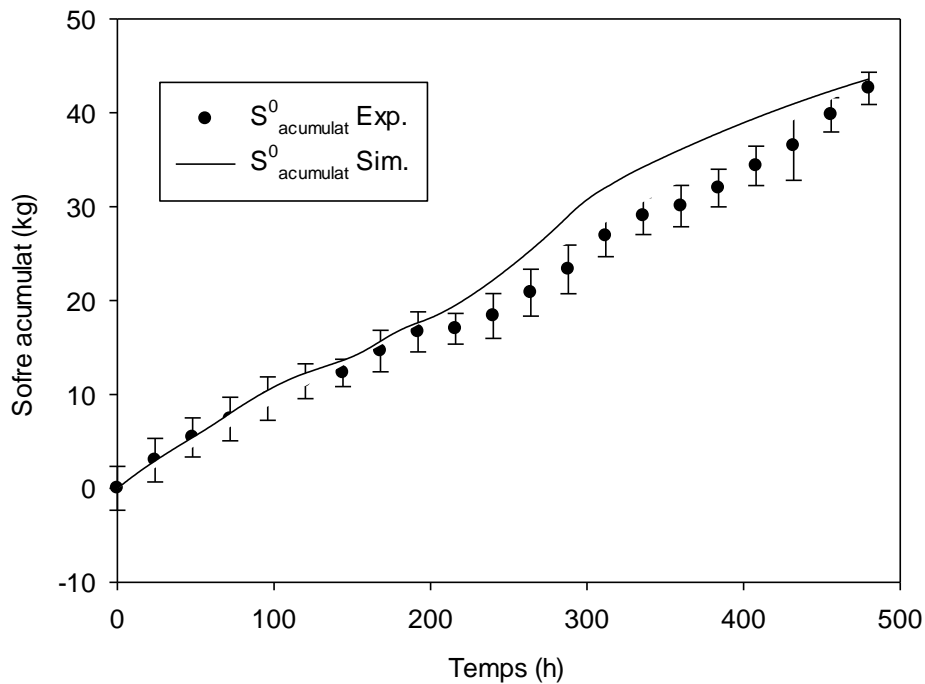


Figura 83: Acumulació de sofre simulat ($S^0_{acumulat} Exp.$) i experimental ($S^0_{acumulat} Sim.$) en el període usat per al calibratge del model adaptat al biofiltre a escala industrial.

6.3.3. Anàlisi de sensibilitat del model del biofiltre a escala industrial

Per a realitzar l'anàlisi de sensibilitat del model s'ha simulat el model en condicions estacionàries properes a l'operació mitjana del BFP industrial: concentració d'entrada de contaminant al sistema de 1589.1 ppm_v de H₂S (C_{G,in,H_2S}), amb un cabal de gas (F_G) de 72000 l h⁻¹, aportant 24000 l h⁻¹ d'aire (F_{G,O_2}) al sistema, amb un cabal d'entrada de medi mineral i purga ($F_{L,in}$, $F_{L,P}$, respectivament) de 919 l h⁻¹ i una concentració d'entrada de sulfat de 199.68 mg l⁻¹. A partir del model amb els paràmetres ajustats, s'ha estudiat l'efecte de variar els paràmetres clau ($\pm 10\%$) sobre la concentració de sulfat a la recirculació (C_{L,re,SO_4}), la concentració de sofre a la última capa de biofilm $C_{B,S}$ (8,10) i la concentració a la sortida de la fase gas (C_{G,out,H_2S}) a temps final de simulació (200 hores) (Taula 47).

Taula 47: Anàlisi de sensibilitat del model pel BFP a escala industrial

Paràmetre	$\Delta + 10\%$			$\Delta - 10\%$		
	C_{G,out,H_2S}	C_{L,re,SO_4}	Sofre	C_{G,out,H_2S}	C_{L,re,SO_4}	Sofre
a₁	2.19	0.08	-0.44	-3.23	-0.12	0.55
apv	3.46	-0.15	0.63	-5.68	0.09	-0.66
D_{H₂S}	1.04	0.06	-0.32	-1.35	-0.07	0.38
D_{O₂}	0.00	-0.18	0.36	0.00	0.21	-0.42
D_{SO₄}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H_{H₂S}	-4.45	-0.29	0.80	3.46	0.32	-0.89
H_{O₂}	0.00	0.47	-0.65	0.00	-0.56	0.79

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

Paràmetre	$\Delta + 10\%$			$\Delta - 10\%$		
	C_{G,out,H_2S}	C_{L,re,SO_4}	Sofre	C_{G,out,H_2S}	C_{L,re,SO_4}	Sofre
k_1	2.19	0.29	-0.56	-3.23	-0.34	0.71
k_2	-2.36	-0.19	0.40	2.07	0.21	-0.42
k_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
k_4	0.00	-0.20	0.12	0.00	0.22	-0.16
k_5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
k_6	0.00	0.18	-0.14	0.00	-0.20	0.14
k_{L,H_2S}	0.51	0.03	-0.08	-0.64	-0.04	0.10
k_{L,O_2}	0.00	-0.12	0.17	0.00	0.14	-0.21
δ_B	1.44	0.20	0.50	-2.17	-0.22	-0.44
δ_L	-0.30	0.02	-0.01	0.29	-0.02	0.01

L'anàlisi de sensibilitat ha revelat que la concentració de sulfur d'hidrogen a la fase gas és altament sensible a l'àrea interfacial (ap_v), el coeficient de Henry del sulfur d'hidrogen (H_{H_2S}), els coeficients cinètics k_1 i k_2 , el multiplicador de la cinètica (a_1), el gruix de la biopel·lícula (δ_B), el coeficient de difusivitat del sulfur d'hidrogen (D_{H_2S}), el coeficient de transferència del sulfur d'hidrogen (K_{L,H_2S}), i finalment, el gruix de la capa líquid (δ_L). Com era d'esperar la concentració a la fase gas depèn de la transferència del contaminant i la posterior degradació al biofilm. Aquest resultat corroboren el publicat per Li *i col.* (2002), que van concloure que els paràmetres més sensibles eren el coeficient de difusivitat del sulfur d'hidrogen i el gruix de la capa biofilm. Tanmateix, en el seu estudi no va avaluar l'efecte de l'àrea de transferència i consideraven que no existia limitació per oxigen.

La concentració de sulfat a la fase líquida ha demostrat ser significativament sensible al coeficient de Henry de l'oxigen (H_{O_2}) i el sulfur d'hidrogen (H_{H_2S}), els paràmetres cinètics k_1 , k_4 i k_2 , el gruix de la biopel·lícula (δ_B) i el coeficient de difusivitat de l'oxigen (D_{O_2}). Com era d'esperar la degradació del sulfur d'hidrogen a sulfat depèn de la disponibilitat de contaminant i oxigen al biofilm i de la velocitat de degradació, tanmateix caldria esperar més dependència amb el coeficient de transferència d'oxigen.

La formació de sofre al biofilm depèn en primer terme dels coeficients de Henry del sulfur d'hidrogen i l'oxigen (H_{H_2S} i H_{O_2} , respectivament), de l'àrea de transferència (ap_v), els coeficients cinètics de formació de sofre elemental (k_1 i k_2) i el gruix de la biopel·lícula (δ_B).

Al comparar l'anàlisi de sensibilitat realitzat pel model adaptat al BFP a escala laboratori i a escala industrial destaquen algunes diferències. Pel que fa als paràmetres clau que afecten més significativament a la concentració de sortida a la fase gas, amb el model industrial el coeficient de Henry del sulfur d'hidrogen guanya molt pes comparat amb el model a escala laboratori. Pel que fa a la concentració de sulfat a la recirculació succeeix un fet similar, el coeficient de Henry, que en el cas del model a escala laboratori presentava un efecte negligible, però amb el model a escala industrial és un dels factors més significatius. L'àrea del material de rebliment i el coeficient de transferència de

matèria, que en el model a escala laboratori presentaven una gran significació, perden importància al modelitzat el biofiltre industrial. En relació a la quantitat de sofre acumulat al material de rebliment al final de la simulació, també és veu significativament més afectada pel coeficient de Henry del sulfur d'hidrogen per al model a escala industrial, en aquest cas també guanyen importància el factor de correcció de la cinètica i el gruix de la biopel·lícula. El gruix de la capa líquida perd importància en el model a escala industrial. Aquestes diferències són degudes principalment a la diferent configuració dels equips, i als diferents cabals usats, que varien les condicions d'operació del model.

6.3.4. Validació del model pel biofiltre percolador a escala industrial

El període escollit per a la validació del model adaptat al BFP industrial ha estat del 29/08/11 al 4/10/11, amb un total de 36 dies d'operació, operant a pH de 2.6 i tractant de 1212 a 2100 ppm_v de sulfur d'hidrogen present al biogàs (Taula 48 i Figura 84). S'ha escollit aquest període ja que les condicions d'operació foren similars a les usades en el model del BFP a escala laboratori, i a més a més, no es donaren episodis imprevistos que podrien emascarar el comportament esperat del BFP. Algunes de les dades adquirides, com ara la concentració de sulfur d'hidrogen i de sulfat es mostregaven de forma puntual. S'ha usat la interpolació lineal de les mesures consecutives per a la modelització.

Taula 48: Variables d'operació en el període simulat.

Variable	Valor	Unitats
F_G	57458-88706	l h ⁻¹
C_{G,in,H2S}	1212-2100	ppm _v
C_{G,out,H2S}	2-45	ppm _v
F_{G,O2}	24000	l h ⁻¹
F_{L,in}	650-1458	l h ⁻¹
F_{L,P}	650-1458	l h ⁻¹
C_{L,O2,in}	4.00	mg l ⁻¹
C_{L,SO4,in}	199.68	mg l ⁻¹
Temps	864	h

Els errors experimentals usats són els mateixos que s'han utilitzat anteriorment durant l'etapa d'ajust del model (Capítol 6.2.2). Aquest període es va caracteritzar per una major càrrega de contaminant que el període usat per l'ajust del model.

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

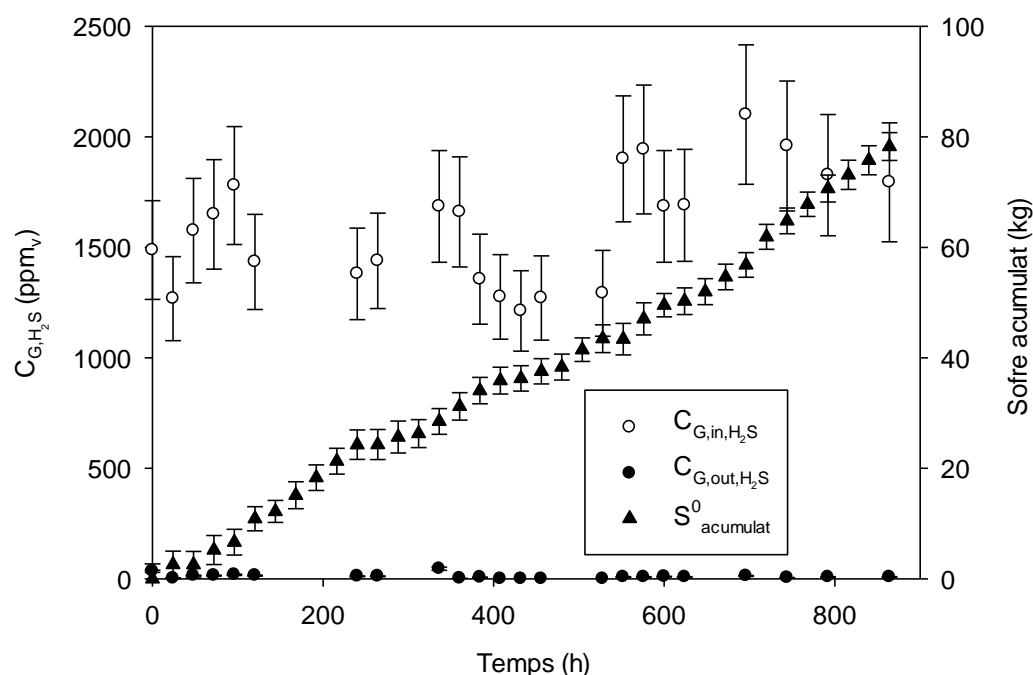


Figura 84: Acumulació de sofre elemental ($S^0_{acumulat}$), entrada (C_{G,in,H_2S}) i sortida (C_{G,out,H_2S}) de sulfur d'hidrogen durant l'operació usada per a la validació dels paràmetres del model matemàtic adaptat al biofiltre a escala industrial.

Similarment a les dades obtingudes amb l'ajust del model, el model no prediu desabsorció del contaminant a la última capa (Figura 85). La concentració de sulfur d'hidrogen a la sortida de l'equip experimental està en el rang de 0-45 ppm_v, mentre que la simulada està en el rang de 0-12 ppm_v. L'anàlisi estadístic de la bondat de l'ajust mitjançant el test de la t-Student amb un nivell de significació de 0.05, amb una t-crítica de 1.96 i una t-test de 11.68, amb 44 graus de llibertat, ha demostrat que les dades no són estadísticament iguals. Novament, tenint en compte l'ampli rang de concentracions i les variacions dels paràmetres que escapen fora del control de la instal·lació, la perdició del model es pot considerar adient pel cas d'estudi.

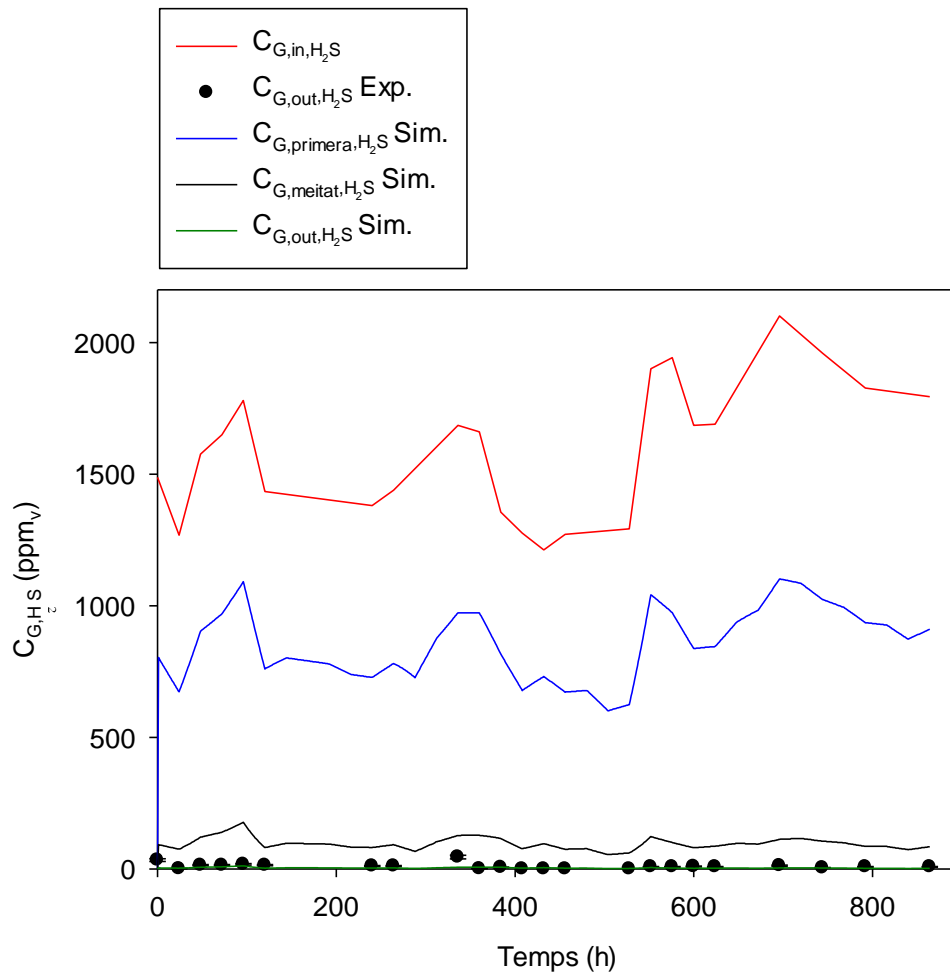


Figura 85: Concentracions experimentals de sulfur d'hidrogen a l'entrada del BFP (C_{G,in,H_2S}) i a la sortida (C_{G,out,H_2S} Exp.), a la primera capa simulada ($C_{G,primera,H_2S}$ Sim.), a la meitat ($C_{G,meitat,H_2S}$ Sim.) i a la sortida de l'equip (C_{G,out,H_2S} Sim.), pel període de validació usat amb el model adaptat al biofiltre a escala industrial.

La simulació del sulfat present a la recirculació del BFP demostra una tendència similar per a les dades experimentals i simulades, donat l'error en la mesura es considera que el resultat és satisfactori (Figura 86). Les dades experimentals i simulades no han superat el test de la t-Student amb un nivell de significació de 0.05, amb una t-crítica de 1.96 i una t-test de 4.94, amb 44 graus de llibertat. Similarment al que ja s'havia observat al simular el biofiltre a escala laboratori, s'observa com l'ajust s'allunya del valor òptim per a concentracions de sulfat elevades, en aquest cas les diferències es donen per concentracions superiors a 1100 mg l⁻¹ de sulfat.

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

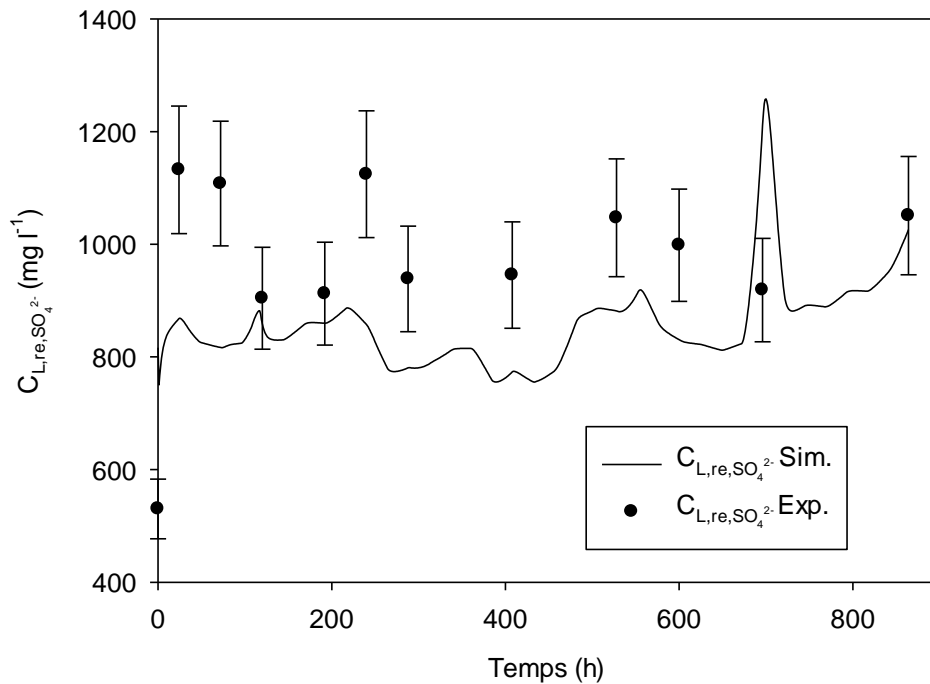


Figura 86: Evolució del sulfat a la fase líquida simulat ($C_{L, re, SO_4^{2-}}\ Sim.$) i experimental ($C_{L, re, SO_4^{2-}}\ Exp.$) al llarg del període usat per a la validació del model matemàtic adaptat al biofiltre a escala industrial.

En relació a l'acumulació de sofre elemental a l'equip, l'ajust de les dades experimentals i simulades ha superat el test de la t-Student amb un nivell de significació de 0.05, amb una t-crítica de 1.96 i una t-test de 0.05, amb 72 graus de llibertat (Figura 87). S'observen només algunes diferències escassament significatives a les últimes hores de simulació. Seria interessant poder relacionar l'acumulació de sofre elemental a l'equip amb la pèrdua de càrrega, de forma similar al treball de Dorado *i col.* (2012b, 2012c), on es relaciona el creixement de la biomassa amb la pèrdua de càrrega. D'aquesta manera el model desenvolupat podria ser una eina potent per tal d'anticipar els episodis d'obturació de l'equip, que són el factor limitant en l'operació de l'equip. Addicionalment es podrien plantejar estratègies de control per tal de minimitzar les tasques de parada i manteniment. Tanmateix, donada l'elevada variabilitat obtinguda amb les dades de pèrdua de càrrega enregistrades aquesta tasca no s'ha pogut realitzar.

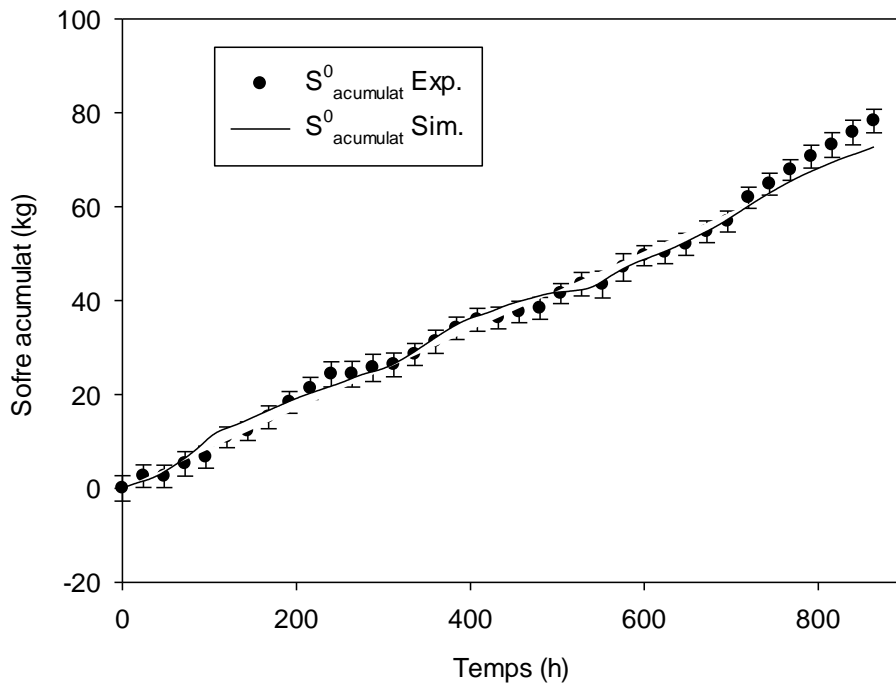


Figura 87: Acumulació de sofre simulat ($S^0_{acumulat} Exp.$) i experimental ($S^0_{acumulat} Sim.$) en el període usat per a la validació del model adaptat al biofiltre a escala industrial.

6.3.5. Efecte de la variabilitat en la mesura de la concentració de sulfur d'hidrogen

Considerant que s'ha modelitzat una instal·lació industrial, amb la conseqüent variabilitat de la concentració d'entrada i elevats errors en la mesura de les variables, s'ha cregut oportú realitzar una modelització considerant la variabilitat i els errors en la mesura. L'objectiu d'aquest estudi és avaluar l'efecte que presenten els errors en la mesura del sulfur d'hidrogen, sobre l'ajust del model i les dades experimentals. Per a aquest fi, s'ha modelitzat l'operació usada per a la validació del model suposant un $\pm 15\%$ de variació en la concentració d'entrada de sulfur d'hidrogen, avaluant l'efecte sobre la concentració de sulfur d'hidrogen a la sortida, el sulfat a la recirculació i l'acumulació de sofre elemental al material de rebliment.

En relació al efecte de la variació en la concentració d'entrada de sulfur d'hidrogen sobre la concentració a la sortida, la concentració de sortida de l'equip varia en un rang de 2-4 ppm_v (Figura 88). Amb un 15% més del valor de la concentració d'entrada de H₂S, alguns dels valors experimentals, que quedaven lleugerament per sobre dels valors simulats, queden dins un rang acceptable. Cal destacar, que a la Figura 88 les dades de concentració de H₂S a la sortida es mostren en una escala superior a la que s'havia mostrat anteriorment per a la fase gas i, per tant, tot i que es donen dos episodis de concentració superior a 30 ppm_v, aquests valors estan dins un rang acceptable de sortida, sense que es detectés cap fallada en l'equip.

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

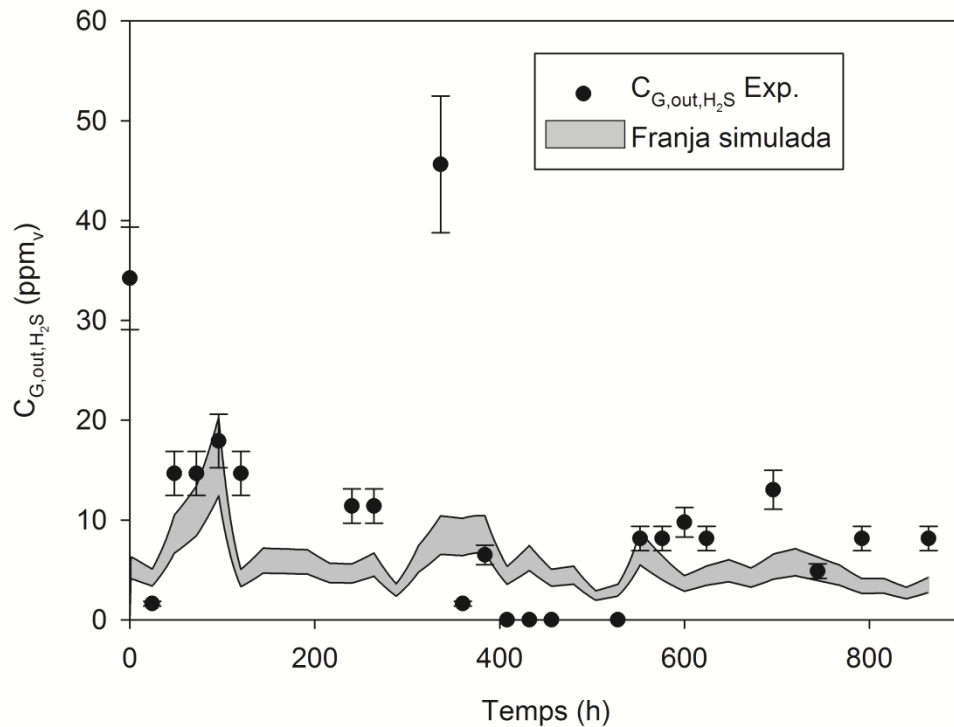


Figura 88: Concentració de sulfur d'hidrogen a la sortida experimental ($C_{G,out,H_2S} Exp$) i franja simulada de concentracions a la sortida (gris), suposant un 15 % de variació a l'entrada de H_2S .

Al efectuar el mateix procediment amb la concentració de sulfat s'obté una franja de concentracions de sulfat simulat poc homogènia, és a dir, la franja no presenta el mateix el gruix per tots els temps (Figura 89). Aquest fet també s'observava en el cas de la fase gas (Figura 88) però de forma més atenuada. Això és degut a que en el cas de la concentració de sulfat l'addició d'aigua industrial presenta una gran rellevància, provocant majors variacions d'aquest paràmetre. En relació a la concentració de sulfat, alguns dels punts experimentals que quedaven per sobre dels valors simulats, ara queden dins un marge acceptable (Figura 89).

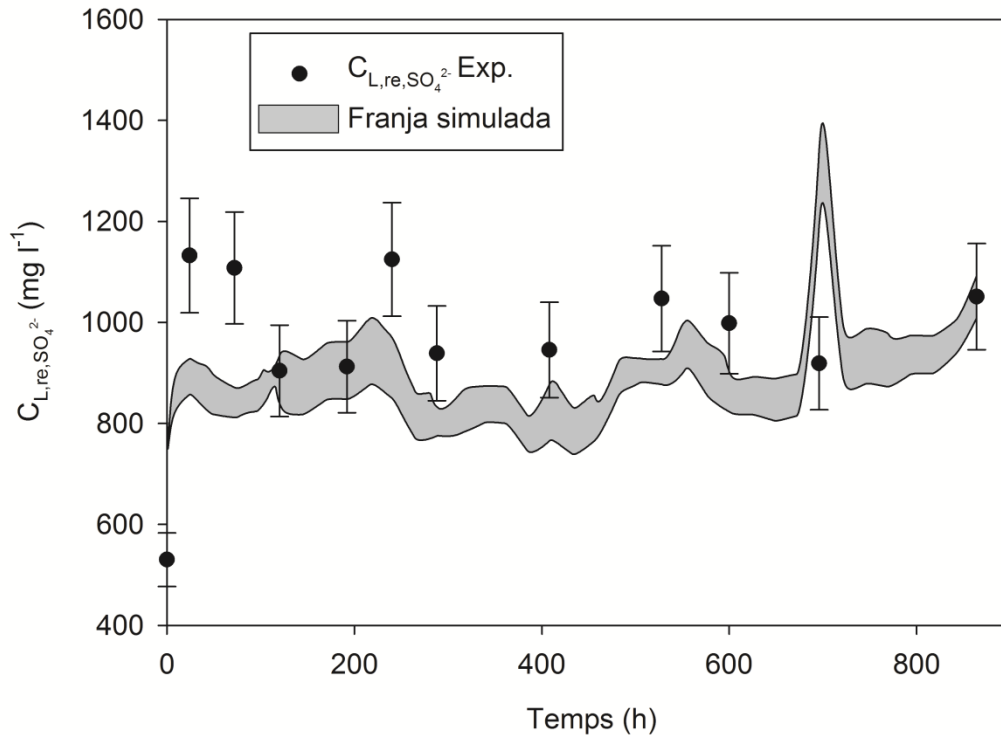


Figura 89: Concentració de sulfat a la recirculació experimental (C_{L, re, SO_4}^{2-}) i franja simulada de concentracions de sulfat a la recirculació (gris), suposant un 15 % de variació en l'entrada de H_2S .

Al simular l'acumulació de sofre elemental a l'equip suposant un 15 % de variació en la concentració d'entrada de sulfur d'hidrogen, s'obté una franja de valors simulats superior a les observades per al sulfur d'hidrogen a la sortida i el sulfat a la fase líquida (Figura 90). Això ve donat pel fet de que es tracta d'una variable acumulada. En aquest cas s'observen grans diferències entre l'increment o la disminució en la concentració d'entrada. En aquest sentit, un increment del 15 % en la concentració d'entrada provoca una increment en l'acumulació, al final del període, del 67 %, mentre que al disminuir un 15 % l'entrada, s'obté un 12 % menys de sofre. Aquestes dades s'han obtingut amb la comparació amb les dades d'acumulació de sofre simulat per a la validació del model. Aquestes diferències són degudes a la problemàtica de transferència d'oxigen detectada al model, ja que al augmentar la càrrega de contaminant es consumeix més oxigen, arribant ràpidament a les condicions de limitació d'oxigen que afavoreixen l'acumulació del sofre elemental.

6. Modelització de biofiltres percoladors per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen en alta càrrega

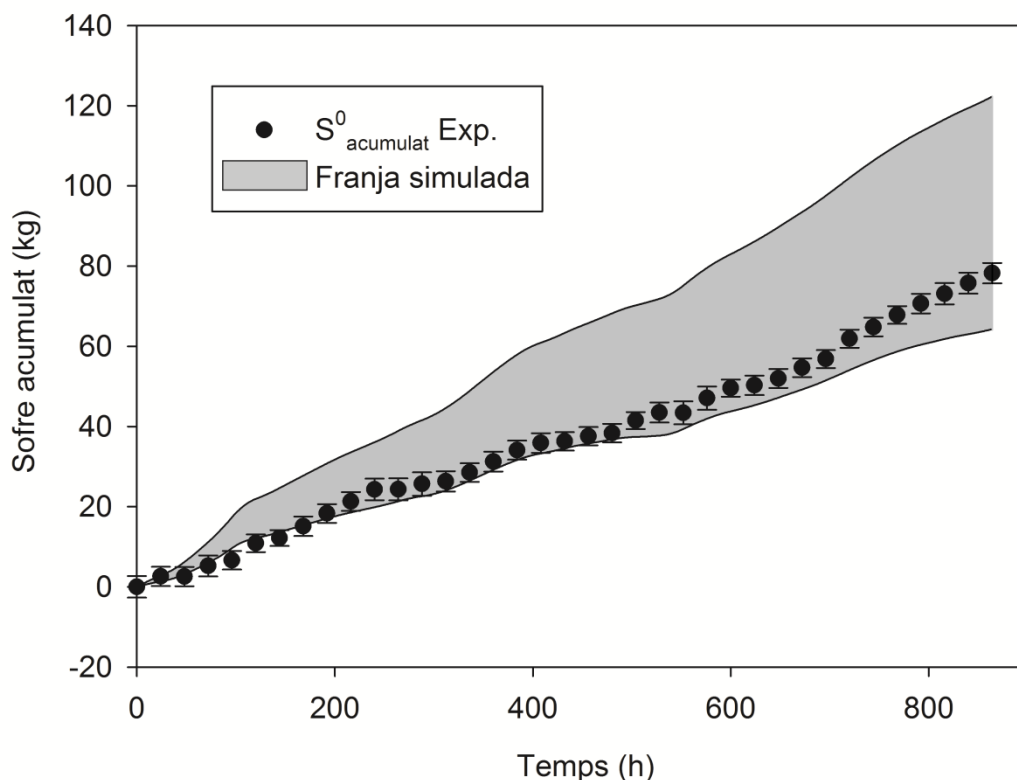


Figura 90: Acumulació de sofre elemental experimental ($S^0_{\text{acumulat Exp.}}$) i franja simulada de d'acumulació de sofre (gris), suposant un 15 % de variació en l'entrada de H_2S .

Donada l'elevada variabilitat que provoca l'increment i disminució d'un 15 % en la concentració d'entrada de sulfur d'hidrogen, s'ha avaluat l'efecte que provoca l'error en la mesura d'alguns dels paràmetres d'entrada del model (C_{G,in,H_2S} , F_G , $F_{L,\text{in}}$ i $F_{L,\text{out}}$) sobre la concentració de sulfur d'hidrogen a la fase gas, de sulfat a la recirculació i l'acumulació de sofre elemental, Taula 50. Aquesta variació dels paràmetres d'entrada s'ha efectuat d'acord amb els errors instrumentals mesurats, d'acord amb la Taula 49.

Taula 49: % de variació de C_{G,in,H_2S} , F_G , $F_{L,\text{in}}$ i $F_{L,\text{out}}$ d'acord amb els errors instrumentals.

Paràmetre	% Variació
C_{G,in,H_2S}	15
$F_{L,\text{in}}$ i $F_{L,\text{out}}$	5
F_G	5

Taula 50: Anàlisi de sensibilitat del model a escala industrial respecte els errors associats a les mesures de C_{G,in,H_2S} , F_G , $F_{L,\text{in}}$ i $F_{L,\text{out}}$.

Paràmetre	+ variació			- variació		
	C_{G,out,H_2S}	C_{L,re,SO_4}	Sofre	C_{G,out,H_2S}	C_{L,re,SO_4}	Sofre
C_{G,in,H_2S}	-1.5	-0.33	-1.45	1.33	0.29	1.56
$F_{L,\text{in}}$ i $F_{L,\text{out}}$	0.01	0.71	0	-0.01	-0.79	0
F_G	3.39	0.12	1.46	-3.85	-0.18	-1.36

L'anàlisi de sensibilitat mostra que la variabilitat en el cabal d'entrada de biogàs i en la concentració de sulfur d'hidrogen, afecten significativament a la concentració de sortida de sulfur d'hidrogen i a l'acumulació de sulfat. Mentre que la variació, simultània, del cabal d'aportació d'aigua i el de purga, presenta un efecte negligible sobre la concentració de H₂S de sortida del model i el sofre acumulat, afectant en major mesura a la concentració de sulfat. D'aquest anàlisi de sensibilitat se'n desprèn que la determinació acurada d'aquests paràmetres és important per tal de no sobredimensionar o subdimensionar la capacitat d'eliminació de l'equip per mitjà de l'ús del model.

6.3.6. Efecte del cabal d'aire subministrat

Dels resultats presentats al llarg d'aquest treball se'n desprèn que la disponibilitat d'oxigen a la fase líquida és el fenomen clau en l'eliminació d'altres càrregues de sulfur d'hidrogen mitjançant biofiltració. Una de les qüestions que hom es pot plantejar, en relació al funcionament del biofiltre percolador descrit al capítol 0, és si l'increment en la quantitat d'aire subministrat podria ser una estratègia per tal de reduir els problemes de formació de sofre elemental. Per aquest motiu s'han realitzat simulacions amb les condicions estacionàries usades per a l'anàlisi de sensibilitat (Capítol 0), tot i variant el cabal d'aire subministrat.

Els cabals d'aire simulats han estat en el rang de 24000-150000 l h⁻¹, amb aquests cabals s'obté un % de metà a la sortida del 52-22 % (suposant un contingut en metà del biogàs del 70 %), aquests valors estan per sobre del límit d'explosibilitat. En aquestes condicions s'ha avaluat el % de conversió a sulfat i sofre (expressat com a sofre), juntament amb l'eficàcia d'eliminació (Taula 51).

Taula 51: Eficàcia d'eliminació i conversions a sulfat i sofre (%), suposant el subministrament de 24000-150000 l h⁻¹ d'aire, simulant el BFP industrial en les condicions estacionàries usades per a l'ajust.

Cabal d'aire (l h ⁻¹)	% RE	% S-SO ₄ ²⁻	% S-S ⁰
24000	99.64	60.63	39.01
34000	99.48	75.04	24.44
44000	99.27	82.88	16.40
54000	99.03	88.25	10.78
84000	98.04	93.25	4.79
100000	97.39	92.50	4.89
150000	94.85	89.80	5.05

El primer que destaca al fer l'anàlisi de les dades obtingudes és que l'eficàcia d'eliminació decau al augmentar el cabal d'aire subministrat, un increment del 525 % del cabal d'aire es tradueix en una disminució del 5 % de l'eficàcia d'eliminació (Taula 51). Aquest fet pot ser degut a que al augmentar el cabal es disminueix el temps de residència del gas, que passa a ser inferior a 120 segons (recordar que l'EBRT d'operació de l'equip és de 180 segons) amb el cabal de 150000 l h⁻¹. Això incrementa els problemes de transferència. Podria pensar-se que els problemes de transferència afecten per igual al

H₂S, ja que es dilueix més el biogàs, i conseqüentment és redueix la força impulsora de la transferència, com a l'oxigen, ja que el temps de contacte és insuficient per tal de permetre que l'oxigen arribi al biofilm. Tanmateix, el % de conversió a sulfat augmenta fins que es subministra un cabal superior a 84000, indicant que al augmentar el cabal d'aire, augmenta l'oxigen disponible per al procés biològic, mentre que per la conversió a sofre s'observa la tendència contrària. En tot el rang d'estudi, la conversió a sofre disminueix a mesura que s'incrementa el cabal d'aire traduint-se en una reducció del 87 % de conversió a sofre al treballar simulat amb un cabal d'aire de 24000 a 150000 l h⁻¹.

Cal suposar doncs, que al subministrar cabals d'aire en el rang de 24000-84000 l h⁻¹ augmenten els problemes de transferència del sulfur d'hidrogen, mentre que la problemàtica de transferència d'oxigen és veu compensada pel major cabal subministrat. Tanmateix, a partir d'un cabal de 84000 l h⁻¹ el temps de contacte entre les fases és insuficient per tal de permetre la transferència de l'oxigen al biofilm. La reducció en l'eficàcia d'eliminació del 99.64 al 94.85 % (al treballar amb cabals d'aire de 24000 i 150000 l h⁻¹) implicaria una sortida d'unes 100 ppm_v de sulfur d'hidrogen. Per altra banda, tot i que al treballar amb un cabal de 150000 l h⁻¹ d'aire el percentatge de metà (22 %) és superior al límit d'explosibilitat, donades les variacions en aquest paràmetre al llarg de l'operació, podria donar-se el cas de que el percentatge en metà disminuís fins estar dins els límits d'explosibilitat. Addicionalment, per tal d'obtenir el màxim percentatge de conversió a sulfat cal subministrar un 250 % més d'aire, amb el cost que això comporta. Per aquests motius, es considera que l'increment en el cabal d'aire subministrat, com a estratègia per tal de solucionar els problemes de transferència d'oxigen, no és una solució eficaç.

6.4. Conclusions

El model matemàtic que descriu el comportament del BFP a escala laboratori preduiu correctament el comportament de la concentració de sulfur d'hidrogen a la sortida i el sulfat. S'ha descrit correctament la formació de sofre i/o sulfat en funció de les condicions d'operació, fet que no havia estat modelat amb anterioritat. Aquest model podrà ser usat per predir el comportament de l'equip davant de canvis en la concentració del contaminant, el cabal de medi mineral i el tipus de material de rebliment, entre d'altres. Per altra banda el model ha reafirmat la premissa que dona sentit a aquest treball, és a dir; que a l'eliminar altes càrregues de sulfur d'hidrogen el fenomen limitant és la transferència de l'oxigen de la fase gas a la fase líquida.

El model adaptat al biofiltre percolador a escala industrial presenta un bon ajust respecte l'acumulació del sofre elemental. Mentre que al simular la fase gas i la concentració de sulfat a la fase líquida, s'observen algunes diferències. Aquest model ha de permetre desenvolupar estratègies de control de la quantitat d'aire necessari per tal d'obtenir una conversió a sulfat, que minimitzi els problemes d'obturació de l'equip amb sofre elemental.

El model ha demostrat ésser una eina versàtil ja que ha permès modelitzar un equip a escala laboratori i un a escala industrial de forma satisfactòria, obtenint un ajust acceptable en relació a l'acumulació de sofre, amb prediccions correctes de la tendència en la concentració de sulfat i sulfur d'hidrogen.

S'ha simulat el model a escala industrial considerant una variació del 15 % en la concentració d'entrada del sulfur d'hidrogen, que es l'error instrumental comés en la mesura d'aquest paràmetre. S'ha observat que l'increment d'aquesta variable provoca un augment en l'acumulació de sofre del 67 %, mentre que al disminuir la concentració d'entrada s'obté un 12 % menys de sofre. Les diferències observades entre l'increment i la disminució de l'acumulació de sofre indiquen que el biofiltre està operant en condicions pròximes a la limitació per oxigen.

Per tal d'avaluar l'efecte de l'error instrumental de les altres variables s'ha realitzat un anàlisi de sensibilitat efectuant una variació de les variables d'entrada d'acord amb els errors experimentals (C_{G,in,H_2S} , F_G , $F_{L,in}$ i $F_{L,out}$). D'aquest anàlisi se'n desprèn que les variables que més afecten al sistema són el cabal de biogàs i la concentració d'entrada del sulfur d'hidrogen. Aquest anàlisi ha permès observar la gran afectació dels errors instrumentals a l'hora de realitzar un model matemàtic.

Al modelar el biofiltre industrial subministrant un major cabal d'aire s'ha reportat que fins a un cabal de 84000 l/min s'incrementa la conversió de sulfur d'hidrogen a sulfat. Mentre que per cabals superiors la conversió disminueix degut a la limitació per transferència de massa. Aquests resultats demostren que per tal d'augmentar la conversió a sulfat en biofiltres percoladors eliminant altes càrregues de sulfur d'hidrogen la millor estratègia és l'optimització de la transferència d'oxigen.

7. CONCLUSIONS GENERALS

A partir del seguiment del biofiltre a escala industrial es pot considerar que:

- L'aportació d'aire directe a la fase líquida pels sistemes de biofiltració mitjançant un compressor ha demostrat ésser ineficaç en termes d'aprofitament de l'oxigen subministrat, provocant mal funcionaments de l'equip quan el cabal de biogàs a tractar disminueix per sota de $1000 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$. Amb aquest sistema d'aeració s'han obtingut conversions mitjanes a sulfat inferiors al 41 %, fet que finalment s'ha traduït en l'obturació de l'equip, observant-se malfuncionament del biofiltre amb una sortida de contaminant superior a les 500 ppm_v i caigudes de l'eficàcia d'eliminació a l'entorn del 70 %.
- L'anàlisi de les mostres sòlides extretes del mòdul 1 revela que el contingut en guix és d'un 0.05 %, descartant la hipòtesis de que l'obturació de l'equip podia ser deguda a l'acumulació d'aquest compost. La determinació del contingut en sofre elemental de les mostres sòlides ha revelat grans diferències entre l'ús de l'anàlisi elemental i la tècnica colorimètrica, obtenint valors del 93 % en sofre al realitzar l'anàlisi elemental i un 60 % amb la colorimetria.
- El procés d'oxidació biològica del sofre acumulat al BFP ha demostrat ésser eficaç a nivell industrial. Degut a les condicions climàtiques que es donen a la EDARM aquesta neteja es podria realitzar a l'hivern, moment en el qual la producció de biogàs disminueix fins al punt que no es possible subministrar la calor necessària als digestors usant la cogeneració.

En quan a l'estudi d'equips de millora de la transferència d'oxigen és possible establir que:

- L'estudi dels diferents dispositius intensius d'aeració ha revelat que dels tres equips estudiats el que ofereix un major aprofitament energètic és el difusor de membrana, tanmateix degut a l'elevada quantitat de sòlids que s'acumulen a la fase líquida, aquest tipus d'equip no és recomanable en un biofiltre percolador.
- Al estudiar l'efecte de la pressió a l'interior del dipòsit sobre la transferència d'oxigen s'ha determinat un comportament diferent pels dispositius venturi i el difusor, en el cas dels venturis l'increment en la pressió de treball provoca un increment en la transferència d'oxigen, duplicant l'aprofitament d'oxigen, mentre que en el cas del difusor l'efecte és negligible.
- Al estudiar l'efecte de la concentració de sulfat a la fase líquida sobre la transferència d'oxigen s'ha observat l'efecte contrari, al treballar amb dispositius venturi l'efecte de la concentració de sulfat sobre la transferència és negligible, mentre que en el cas del difusor s'observa un increment de la transferència a l'augmentar la concentració de sulfat.

7. Conclusions generals

- L'addició d'una fase no aquosa al realitzar els experiments amb el difusor ha demostrat que l'addició de fins a un 3 % de fase no aquosa augmenta la transferència, per sobre d'aquest valor la transferència disminueix.
- En relació a l'ús d'oxigen pur enlloc d'aire, s'ha demostrat que si s'usa la quantitat equivalent d'oxigen pur que la usada en els experiments amb aire, la transferència és inferior. Tanmateix, en relació a l'aprofitament energètic s'observen millores significatives al usar oxigen pur, a banda del cost addicional i les complicacions tècniques que suposa l'ús d'oxigen pur.
- El dispositiu seleccionat per a la seva implementació al biofiltre industrial ha estat el jet venturi, que presenta unes eficàcies en la transferència i energètica comparables al difusor amb un menor perjudici per la presència de partícules sòlides.

Un cop efectuades les millores en el sistema d'oxigenació del BFP a escala industrial, es conclou que:

- L'estudi de l'efecte del pH d'operació en biofiltració ha demostrat que la reducció de 0.8 unitats de pH no afecta al procés biològic, i implica una reducció del consum d'aigua del 78 %. D'aquests resultats és després que l'operació a pH 1.8 és desitjable per sistemes de biofiltració on la disponibilitat d'aigua és limitada.
- S'ha demostrat la robustesa del biofiltre percolador davant parades del corrent d'entrada superiors a 15 dies, obtenint-se recuperacions del sistema en menys de 24 hores.
- L'estratègia d'oxidació biològica ha permès l'eliminació del 40 % del sofre acumulat a l'interior de l'equip en 21 dies, demostrant que el procés d'obtenció de l'equip és pot atenuar realitzant neteges biològiques periòdiques.
- El jet venturi com a sistema d'aeració permet la conversió del 69 % del sulfur d'hidrogen a sulfat, millorant substancialment els resultats obtinguts en anteriors operacions. Degut al millor aprofitament de l'oxigen subministrat, s'ha reportat una reducció del 370 % de l'aportament d'aire, amb una millora del 32 % en la conversió a sulfat. Aquest fet presenta altres conseqüències, com són la menor dilució del biogàs a la sortida de l'equip i la reducció en la variabilitat de la concentració de metà a la sortida. Per altra banda, al relacionar la quantitat d'oxigen subministrat amb la consigna d'oxigen a la sortida s'ha millorat el funcionament de l'equip, sobretot a l'hivern, quan les produccions de biogàs són inferiors a $1000 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$. La suma d'aquests factors es tradueix en una millora en la robustesa de l'equip, que permetrà una operació més estable, tot i les inevitables variacions en el cabal i càrrega d'entrada.

En relació a la modelització del sistema de biofiltració:

- L'ajust de les dades experimentals i simulades ha estat satisfactori per als dos biofiltres modelats (escala laboratori i industrial). Aquest model representa un avenç respecte la modelització de biofiltres percoladors degut a la simulació simultània dels perfils a la fase gas i a la fase líquida, considerant una cinètica amb limitació per oxigen i sent el sofre un producte intermediari de l'oxidació del sulfur d'hidrogen a sulfat. Contemplant les reaccions que involucren el sulfur d'hidrogen, el sulfat i el sofre elemental, i prediuen correctament la formació i degradació d'aquestes espècies. El model desenvolupat ha de servir per tal d'implementar noves estratègies de control en la formació de sofre, per tal d'allargar el temps entre parada i parada, per disminuir la freqüència de neteja del material o altres tasques de manteniment.
- L'anàlisi de sensibilitat dels dos models ha demostrat l'efecte de les variables d'operació i disseny dels equips sobre els fenòmens que hi tenen lloc. Amb el model a escala industrial el coeficient de Henry del sulfur d'hidrogen guanya rellevància, al comparar-lo amb el el model a escala laboratori. Mentre que el coeficient de transferència de matèria i l'àrea del material de rebliment perden rellevància en el model a escala industrial, degut probablement al sobredimensionat d'aquest equip quan es va realitzar el disseny.
- S'ha avaluat l'efecte dels errors instrumentals sobre la sortida del model. La variació de la concentració d'entrada de sulfur d'hidrogen un 15 % al modelar el biofiltre a escala industrial ha provocat grans variacions en l'acumulació del sofre elemental. Les majors diferències en el model són provocades per la variació del cabal d'entrada de biogàs i la concentració de sulfur d'hidrogen.
- Al simular el model a escala industrial amb un cabal d'aire superior s'ha determinat que al subministrar un cabal de fins a 84000 l min⁻¹ s'incrementa la conversió a sulfat, i per cabals superiors a aquest valor s'obté una disminució en la conversió a sulfat i l'eficàcia d'eliminació, ja que augmenta la problemàtica de transferència de matèria.

8. TREBALL FUTUR

La realització d'aquest treball d'investigació dona lloc a la continuïtat d'altres línies de recerca. En relació a l'operació del biofiltre industrial seria interessant investigar l'efecte d'augmentar el diàmetre del material de rebliment a l'entrada de l'equip, ja que s'ha vist que en aquest mòdul és on té lloc la major acumulació de sofre elemental (recordar que en aquest mòdul es dóna el 86 % de l'eficàcia d'eliminació). L'increment en el diàmetre del material de rebliment provocaria una reducció en l'àrea de transferència d'aquest mòdul, fent que als altres mòduls de l'equip els arribes una major quantitat de contaminant. Addicionalment, al tractar-se d'un material més porós es reduirien els problemes d'obturació de l'equip. Degut a la sobredimensió del biofiltre és pot assegurar que tot i la reducció en l'àrea de transferència el contaminant serà completament eliminat.

En relació als experiments de transferència d'oxigen seria interessant estudiar més profundament l'efecte de les pèrdues de càrrega. Tanmateix, la coexistència dels fluxos jet i turbulent dificulta aquesta tasca, ja que els balanços d'energia per un o altre flux difereixen en gran mesura. Amb el muntatge experimental seria adient determinar l'eficàcia en la transferència d'oxigen en condicions biòtiques típiques de la biofiltració del sulfur d'hidrogen.

La implementació del dispositiu venturi al biofiltre industrial ha demostrat ser una millora operacional, que permet que l'equip funcioni tot i la gran variabilitat de cabal de biogàs i càrrega de contaminant a tractar. Tanmateix, per càrregues superiors a $60 \text{ g H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ s'han detectat conversions a sulfat inferiors al 50 %, fet que porta a pensar que seria interessant poder realitzar experiments amb un jet venturi que subministrés un cabal d'aire superior.

El model matemàtic tot i contemplar la formació de sulfat i sofre elemental, fet que encara mai s'havia simulat, presenta algunes mancances. En aquest sentit, seria de gran interès afegir al model l'efecte del pH d'operació, el creixement de la biomassa (de forma no homogènia al llarg del reactor) i relacionar l'acumulació de sofre elemental amb la pèrdua de càrrega que caldria esperar.

9. NOMENCLATURA

9.1. Acrònims

Acrònim	Descripció
ACA	Agència Catalana de l'Aigua
AI	Aigua industrial, aigua efluent de la EDAR
ARC	Agència de Residus de Catalunya
ASCE	<i>American Society of Civil Engineers</i>
DN	Diàmetre nominal
EDAR	Estació depuradora d'aigües residuals
EDARM	Estació depuradora d'aigües residuals de Manresa i St. Joan de Vilatorrada
EDTA	Àcid etilendiamintetraacètic
EPSEM	Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa
FORM	Fracció orgànica dels residus municipals
ICAE	Institut Català de l'Energia
IDESCAT	Institut d'estadística de Catalunya
MOR	Matèria orgànica de la fracció resta
PCI	Poder calorífic inferior
RCTA	Reactor continu de tanc agitat
SCADA	<i>Supervisory Control i Data Acquisition</i>
SOB	<i>Sulfur Oxidizing Bacteria</i>
SRB	<i>Sulfate Reducing Bacteria</i>
SV	Sòlids volàtils
TEP	Tones Equivalents de Petroli
UAB	Universitat Autònoma de Barcelona
USEPA	<i>US Environmental Protection Agency</i>

9.2. Abreviacions

Abreviació	Descripció
BFP	Biofiltre percolador
BMS	Mètode estacionari discontinu
BVF	Bomba amb variador de freqüència (Figura 35)
CDM	Mètode químic dinàmic
DPM	Mètode dinàmic de pressió
DRM	Mètode de la doble resposta
DS	Dipòsit de separació (Figura 35)
Exp.	Experimental
FI1-FI2	Rotàmetres de gas (Figura 35)
FI3	Rotàmetre d'aigua (Figura 35)
FMS	Mètode estacionari continu
GIM	<i>Gassing-in method</i> , Mètode dinàmic de desabsorció
GO-GIM	Mètode dinàmic biòtic
GOM	<i>Gassing-out method</i> , Mètode dinàmic d'absorció
M1,2,3 i 4	Punts de mesura de la pressió diferencial al BFP de la EDARM (Figura 18)
OD1 i OD2	Sondes d'oxigen dissolt (Figura 35)
OXG	Mesurador d'oxigen a la fase gas (Figura 35)
P1-P4	Mesuradors de pressió diferencial (Figura 35)
PB	Pressió subministrada per la bomba d'aigua
PCS	Ordinador (Figura 35)
ppm _v	Parts per milió ($\mu\text{l l}^{-1}$)
Sim.	Simulació

Abreviació	Descripció
TB	Tub de baixada (Figura 35)
TPB	Transductor de pressió (Figura 35)
v/v	Volum / Volum
VE / JVE	Ejector venturi /Jet venturi (Figura 35)
VSP	Vàlvula de seguretat (Figura 35)

9.3. Paràmetres

Paràmetre	Descripció	Unitats
a	Àrea de contacte	$m^2 m^{-3}$
A	Àrea de transferència	m^2
apv	Àrea específica	m^2
C	Concentració	$g m^{-3}$
C*	Concentració de saturació	$mg l^{-1}$
D	Difusivitat	$m^2 s^{-1}$
d1	Diàmetre d'entrada d'aire dels ejectors venturi (Figura 32)	mm
d1	Diàmetre de l'entrada d'aigua del jet venturi (Figura 33)	mm
D1	Diàmetre de la junta d'entrada d'aigua del jet venturi (Figura 33)	mm
d2	Diàmetre d'entrada d'aire després de la zona divergent dels ejectors venturi (Figura 32)	mm
d2	Diàmetre de l'entrada d'aire del jet venturi (Figura 33)	mm
D2	Diàmetre de la junta d'entrada d'aire del jet venturi (Figura 33)	mm
DBO ₅	Demanda bioquímica d'oxigen	$mg l^{-1}$
DH	Hold up dinàmic	m
Di	Diàmetre	m

9. Nomenclatura

Paràmetre	Descripció	Unitats
Di	Diamètre dels ejectors venturi (Figura 32)	mm
Dm	Diamètre de la cambra de mescla dels ejectors venturi (Figura 32)	mm
DQO	Demanda química d'oxigen	mg l ⁻¹
EC	<i>Elimination capacity</i> , capacitat d'eliminació	g m ⁻³ s ⁻¹
F	Cabal volumètric	m ³ s ⁻¹
FO	Funció objectiu	-
g	Acceleració deguda a la gravetat	m s ⁻²
H	Coefficient de Henry	-
h	Altura	m
H0	Altura de la sortida dels ejectors venturi (Figura 32)	mm
h1	Altura entrada aire dels ejectors venturi (Figura 32)	mm
h2	Altura de la zona convergent d'entrada d'aire al venturi (Figura 32)	mm
Hc	Altura de la zona convergent dels ejectors venturi (Figura 32)	mm
Hd	Altura de la zona divergent dels ejectors venturi (Figura 32)	mm
Hi	Altura de l'entrada dels ejectors venturi (Figura 32)	mm
hm	Altura mostreig pressió	m
Hm	Altura de la cambra de mescla dels ejectors venturi (Figura 32)	mm
Ht	Altura total dels ejectors venturi (Figura 32)	mm
IL	<i>Inlet load</i> , Càrrega de contaminant	g m ⁻³ s ⁻¹
k	Coefficient de transferència de matèria individual	m s ⁻¹
K	Coefficient de transferència de matèria global	m s ⁻¹
K	($\gamma-1$)/ γ (Equació 56)	-
k ₁	Constant cinètica	mg l ⁻¹ h ⁻¹

Paràmetre	Descripció	Unitats
k_2	Constant cinètica	mg l^{-1}
k_3	Constant cinètica	mg l^{-1}
k_4	Constant cinètica	$\text{mg l}^{-1} \text{ h}^{-1}$
k_5	Constant cinètica	mg l^{-1}
k_6	Constant cinètica	mg l^{-1}
k_{ads}	Coefficient de transferència de matèria a la fase sòlida	m s^{-1}
L	Altura total del jet venturi (Figura 33)	mm
L1	Altura de l'entrada d'aire del jet venturi (Figura 33)	mm
L2	Altura entre l'entrada d'aigua i d'aire del jet venturi (Figura 33)	mm
M	Molar	mol l^{-1}
MES	Matèria en suspensió	mg l^{-1}
MESV	Matèria en suspensió volàtil	mg l^{-1}
N	Flux de matèria	$\text{g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
nb	Nombre de capes simulades de biofilm	-
N-NH ₄	Nitrogen en forma amoniacal	mg l^{-1}
N-NO ₂	Nitrogen en forma de nitrit	mg l^{-1}
N-NO ₃	Nitrogen en forma de nitrat	mg l^{-1}
NTK	Nitrogen Total Kjeldahl	mg l^{-1}
nvs	Nombre de capes verticals simulades	-
OD	Oxigen dissolt	mg l^{-1}
P	Pressió	Pa
$P_{\text{in,b}}$	Potència consumida en el bombeig de l'aigua al usara l'usar els dispositius venturi	kW
$P_{\text{in,c}}$	Potència consumida en la compressió del gas al usara l'usar el difusor	kW

9. Nomenclatura

Paràmetre	Descripció	Unitats
P_0	Pressió atmosfèrica	Pa
$P_{1,2,3 \text{ i } 4}$	Pressió absoluta al tub de baixada	Pa
$p_{1,2,3, \text{ i } 4 \text{ i } 5}$	Paràmetres a estimar	-
$P_{a,b,c,d}$	Pressió diferencial als punts de mesura del tub de baixada (Figura 34)	Pa
P_g	Pressió a la línia d'entrada d'aire	Pa
P_i	Pressió de l'aigua a l'entrada del dispositiu venturi	Pa
P_s	Depressió màxima causada pel dispositiu venturi	Pa
P-tot	Fòsfor total	mg l ⁻¹
R	Constant dels gasos ideals, $2.89 \cdot 10^{-3}$ per aire	kW s g ⁻¹ K ⁻¹
R_{B1}	Velocitat de la reacció de formació de sofre elemental	mg l ⁻¹ h ⁻¹
R_{B2}	Velocitat de la reacció de formació de sulfat	mg l ⁻¹ h ⁻¹
R_d	Paràmetre per defecte	-
RE	<i>Removal efficiency</i> , eficàcia d'eliminació	%
R_{O_2/H_2S}	Rati de cabal d'oxigen/sulfur d'hidrogen	-
S	Sensibilitat	-
S^0_{acumulat}	Sofre acumulat	kg
SAE	<i>Standard Aeration Efficiency</i> , Eficàcia estàndard d'aeració	kg O ₂ kW ⁻¹ h ⁻¹
S-H ₂ S	Sulfur d'hidrogen eliminat expressat com a sofre elemental	kg
SOTE	<i>Standard Oxygen Transfer Efficiency</i> , Taxa estàndard d'eficàcia en la transferència d'oxigen	%
SOTR	<i>Standard Oxygen Transfer Rate</i> , Velocitat estàndard de transferència d'oxigen	kg O ₂ h ⁻¹
S-S ⁰	Sofre generat en forma de sofre elemental	kg
S-SO ₄ ²⁻	Sulfat generat expressat com a sofre elemental	kg
SV	Sòlid volàtils	mg l ⁻¹

Paràmetre	Descripció	Unitats
t	temps	s
T	Temperatura de treball	$^{\circ}\text{C}$
TDH	Altura dinàmica total	m
TLV	<i>Trickling Líquid Velocity</i> , velocitat de percolació del líquid	m s^{-1}
u	Velocitat	m s^{-1}
U	Energia potencial	J
V	Volum	m^3
V_0	Volum buit del material de rebliment	m^3
V_d	Valor de la variable en les condicions inicials	-
V_{exp}	Variable experimental	-
V_{sim}	Variable simulada	-
w	Cabal màssic del gas	g s^{-1}
W	Pes específic de l'aigua	N m^{-3}
W_{O_2}	Cabal màssic d'oxigen a l'entrada	$\text{kg O}_2 \text{ h}^{-1}$
x	Profunditat dins la capa	m
z	Distància en l'eix axial	m
γ	Rati de calors específiques del gas, 1.395 per aire amb compressió adiabàtica	-
δ	Guix de la capa	m
Δ	Diferència	-
ΔG^0	Energia de Gibbs	KJ reacció^{-1}
ΔR	Diferència entre el valor del paràmetre canviant un 10% el seu valor i el paràmetre per defecte	-
ΔV	Diferència entre la variable simulada en les condicions inicials i les noves condicions.	-
ε	Porositat	-

9. Nomenclatura

Paràmetre	Descripció	Unitats
η	Rendiment	%
θ	Factor de correcció de la temperatura	-
v_z	Velocitat interfacial	m s^{-1}
ρ	Densitat	kg m^{-3}
τ	EBRT de <i>Empty bed residence time</i> , temps de residència del gas	s
τ_s	Temps de resposta del sensor	s^{-1}
φ	Hold up	-

9.4. Subíndex

Subíndex	Significat
20	A 20 °C
B	Biofilm
bed	Llit
col	columna
D	Decantador
Dipòsit	Dipòsit de separació del muntatge experimental de transferència d'oxigen
G	Gas
in	Entrada
k	H_2S , O_2 i SO_4^{2-}
L	Líquid
mat	Material de rebliment
out	Sortida
P	Purga

R	Reactor
re	Recirculació
S	Sòlid
T	Total
i	Interfase

10. REFERÈNCIES

- ABATZOGLOU, N. i BOIVIN, S. 2009. A review of biogas purification processes. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr*, 3, 42-71.
- ACA 2007. Programa d'actuacions per a la gestió dels fangs residuals generats en els processos de depuració d'aigües residuals urbanes de Catalunya. A: Departament de Territori i Sostenibilitat (ed.). Generalitat de Catalunya.
- ACA 2013. *Agència Catalana de l'Aigua* [Online]. Disponible: <http://aca-web.gencat.cat/aca/appmanager/aca/aca/> [Consultat 01/02/2013 2013].
- ACCETTOLA, F., GUEBITZ, G. M. i SCHOEFTNER, R. 2008. Siloxane removal from biogas by biofiltration: biodegradation studies. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 10, 211-218.
- ADIB, F., BAGREEV, A. i BANDOSZ, T. J. 2000. Analysis of the relationship between H₂S removal capacity and surface properties of unimpregnated activated carbons. *Environmental Science & Technology*, 34, 686-692.
- AIGÜES DE MANRESA 2010. *Plànol de l'estació depuradora d'aigües residuals de Manresa i St. Joan de Vilatorrada*. Manresa.
- AKITA, K. i YOSHIDA, F. 1973. Gas holdup and volumetric mass-transfer coefficient in bubble columns - Effects of liquid properties. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 12, 76-80.
- ALBAL, R. S., SHAH, Y. T., SCHUMPE, A. i CARR, N. L. 1983. Mass transfer in multiphase agitated contactors. *Chemical Engineering Journal*, 27, 61-80.
- ALCÁNTARA, S., VELASCO, A. i REVAH, S. 2004a. Sulfur formation by steady-state continuous cultures of a sulfoxidizing consortium and *Thiobacillus thioparus* ATCC 23645. *Environmental Technology*, 25, 1151-1157.
- ALCÁNTARA, S., VELASCO, A., MUNOZ, A., CID, J., REVAH, S. i RAZO-FLORES, E. 2004b. Hydrogen sulfide oxidation by a microbial consortium in a recirculation reactor system: Sulfur formation under oxygen limitation and removal of phenols. *Environmental Science & Technology*, 38, 918-923.
- ALONSO, C., SUIDAN, M. T., SORIAL, G. A., SMITH, F. L., BISWAS, P., SMITH, P. J. i BRENNER, R. C. 1997. Gas treatment in trickle-bed biofilters: Biomass, how much is enough? *Biotechnology and Bioengineering*, 54, 583-594.
- ALONSO, C., SUIDAN, M. T., KIM, B. R. i KIM, B. J. 1998. Dynamic mathematical model for the biodegradation of VOCs in a biofilter: Biomass accumulation study. *Environmental Science & Technology*, 32, 3118-3123.
- ALONSO, C., ZHU, X. Q., SUIDAN, M. T., KIM, B. R. i KIM, B. J. 2001. Mathematical model of biofiltration of VOCs: Effect of nitrate concentration and backwashing. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 127, 655-664.

10. Referències

- ALVAREZ-HORNOS, F. J., GABALDON, C., MARTINEZ-SORIA, V., MARTIN, M., MARZAL, P. i PENYA-ROJA, J. M. 2008. Biofiltration of ethylbenzene vapours: Influence of the packing material. *Bioresource Technology*, 99, 269-276.
- AMANULLAH, M., FAROOQ, S. i VISWANATHAN, S. 1999. Modeling and simulation of a biofilter. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 2765-2774.
- APPELS, L., BAEYENS, J., DEGREVE, J. i DEWIL, R. 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 755-781.
- ARC 2013a. *Microsoft PowerPoint - Dossier dades RM a 2011_170812 - municipals_2011.pdf* [On-line]. Agència de Residus de Catalunya. Disponible: http://www20.gencat.cat/docs/arc/Home/Consultes%20i%20tramits/Estadistiques/Estadistiques%20de%20residus%20municipals%20i%20recollida%20selectiva/municipals_2011.pdf [Consultat 01/03 2013].
- ARC 2013b. *Microsoft Word - PTSIRM Annex 3 Part A Estudi tecnologies.doc - annex3a.pdf* [On-line]. Disponible: <http://www20.gencat.cat/docs/arc/Home/Ambits%20dactuacio/Planificacio/Pla%20Territorial%20Sectorial%20dInfraestructures%20de%20Gestio%20de%20Residus/annex3a.pdf> [Consultat 04/03 2013].
- ARC 2013c. *Digestió anaeròbia . Agència de Residus de Catalunya. Generalitat de Catalunya* [On-line]. Disponible: <http://www20.gencat.cat/portal/site/arc/menuitem.d79bdb4ba0c86afd624a1d25b0c0e1a0/?vgnextoid=9670b6ecd62d6210VgnVCM1000008d0c1e0aRCRD&vgnextchannel=9670b6ecd62d6210VgnVCM1000008d0c1e0aRCRD&vgnnextfmt=default> [Consultat 04/03 2013].
- ARESPACOCCHAGA, A., MESA, C., HORNERO, A., BOUCHY, L., LARROTCHA, E. i PEREGRINA, C. 2012. Application field of biotrickling filters for biogas H₂S removal: optimization of its operating conditions and long-term operation. *World congress on water, climate and energy*. Busan, Korea: IWA.
- ARUNAGIRI, A., REGUPATHI, I. i MURUGESAN, T. 2008. Gas holdup and energy dissipation in liquid-gas ejectors. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 1064-1071.
- ASCE 2007. *Measurement of oxygen transfer in clean water ASCE standard, ASCE/EWRI 2-06*, Reston, VA, American Society of Civil Engineers.
- BADINO, A. C., FACCIOTTI, M. C. R. i SCHMIDELL, W. 2001. Volumetric oxygen transfer coefficients (k(L)a) in batch cultivations involving non-Newtonian broths. *Biochemical Engineering Journal*, 8, 111-119.
- BALAMURUGAN, S., GAIKAR, V. G. i PATWARDHAN, A. W. 2008. Effect of ejector configuration on hydrodynamic characteristics of gas-liquid ejectors. *Chemical Engineering Science*, 63, 721-731.

- BALTZIS, B. C., MPANIAS, C. J. i BHATTACHARYA, S. 2001. Modeling the removal of VOC mixtures in biotrickling filters. *Biotechnology and Bioengineering*, 72, 389-401.
- BARONA, A., ELIAS, A., ARIAS, R., CANO, I. i GONZALEZ, R. 2004. Biofilter response to gradual and sudden variations in operating conditions. *Biochemical Engineering Journal*, 22, 25-31.
- BARTON, J. W., ZHANG, X. S., KLASSON, K. T. i DAVISON, B. H. Predictive mathematical modeling of trickling bed biofilters for elucidating mass transfer and kinetic effects. Annual meeting and exhibition of the Air and Waste Management Association, 1998 San Diego, CA (United States).
- BAYLAR, A. i OZKAN, F. 2006. Applications of venturi principle to water aeration systems. *Environmental Fluid Mechanics*, 6, 341-357.
- BÖRJESSON, P. i MATTIASSON, B. 2008. Biogas as a resource-efficient vehicle fuel. *Trends in Biotechnology*, 26, 7-13.
- BRAHIM, A. B., PREVOST, M. i BUGAREL, R. 1984. Momentum-transfer in a vertical down flow liquid jet ejector - Case of self gas aspiration and emulsion flow. *International Journal of Multiphase Flow*, 10, 79-94.
- BRUCE, L. J. i DAUGULIS, A. J. 1991. Solvent selection strategies for extractive biocatalysis. *Biotechnology Progress*, 7, 116-124.
- BRUNO, J. C., ORTEGA-LÓPEZ, V. i CORONAS, A. 2009. Integration of absorption cooling systems into micro gas turbine trigeneration systems using biogas: Case study of a sewage treatment plant. *Applied Energy*, 86, 837-847.
- BUISMAN, C. J. N., JSPEERT, P. I., HOF, A., JANSSEN, A. J. H., HAGEN, R. T. i LETTINGA, G. 1991. Kinetic parameters of a mixed culture oxidizing sulfide and sulfur with oxygen. *Biotechnology and Bioengineering*, 38, 813-820.
- CACHAZA, E. M., DIAZ, M. E., MONTES, F. J. i GALAN, M. A. 2008. Analytical solution of the mass conservation equations in gas-liquid systems: Applicability to the evaluation of the volumetric mass transfer coefficient ($k(L)a$). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 4510-4522.
- CAMPELLO, J. 2009. *Instalación de una planta de aprovechamiento energético de biogás de vertedero*. Ingeniería industrial, Universidad Pontificia Comillas.
- CARRERE, H., DUMAS, C., BATTIMELLI, A., BATSTONE, D. J., DELGENES, J. P., STEYER, J. P. i FERRER, I. 2010. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 1-15.
- CASALS CARDONA INDUSTRIAL S. A. 2008. *Plànol del biofiltre percolador*. Manresa.
- CELIS-GARCIA, L. B., GONZALEZ-BLANCO, G. i MERAZ, M. 2008. Removal of sulfur inorganic compounds by a biofilm of sulfate reducing and sulfide oxidizing

10. Referències

- bacteria in a down-flow fluidized bed reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 260-268.
- CHAIPRAPAT, S., MARDTHING, R., KANTACHOTE, D. i KARNCHANAWONG, S. 2011. Removal of hydrogen sulfide by complete aerobic oxidation in acidic biofiltration. *Process Biochemistry*, 46, 344-352.
- CHEN, Y., CHENG, J. J. i CREAMER, K. S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99, 4044-4064.
- CHUNG, Y. C., HUANG, C. P. i TSENG, C. P. 1996. Kinetics of hydrogen sulfide oxidation by immobilized autotrophic and heterotrophic bacteria in bioreactors. *Biotechnology Techniques*, 10, 743-748.
- CHYNOWETH, D. P., WILKIE, A. C. i OWENS, J. M. 1999. Anaerobic treatment of piggery slurry - Review. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 12, 607-628.
- COLSEN INTERNATIONAL b.v. 2013. *Colsen b.v. - bidox-en-flyer.pdf* [On-line]. The Netherlands. Disponible: <http://www.colsen.nl/csn-prod&serv/en/bidox-en-flyer.pdf> [Consultat 05/06/2013].
- COUNCIL OF EUROPEAN UNION 2009. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC. Official Journal of the European Union.
- COX, H. H. J., MOERMAN, R. E., VANBAALEN, S., VANHEININGEN, W. N. M., DODDEMA, H. J. i HARDER, W. 1997. Performance of a styrene-degrading biofilter containing the yeast *Exophiala jeanselmei*. *Biotechnology and Bioengineering*, 53, 259-266.
- COX, H. H. J. i DESHUSSES, M. A. 1998. Biological waste air treatment in biotrickling filters. *Current Opinion in Biotechnology*, 9, 256-262.
- CRAMERS, P., BEENACKERS, A. i VANDIERENDONCK, L. L. 1992. Hydrodynamics and mass-transfer characteristics of a loop-venturi reactor with a downflow liquid jet ejector. *Chemical Engineering Science*, 47, 3557-3564.
- CRAMERS, P. i BEENACKERS, A. 2001. Influence of the ejector configuration, scale and the gas density on the mass transfer characteristics of gas-liquid ejectors. *Chemical Engineering Journal*, 82, 131-141.
- CUNNINGHAM, R. G. i DOPKIN, R. J. 1974. Jet breakup and mixing throat lengths for liquid jet gas pump. *Journal of Fluids Engineering-Transactions of the Asme*, 96, 216-226.
- DANCKWERTS, P. V. i GILLHAM, A. J. 1966. Desing of gas absorbers .I. Methods for predicting rates of absorption with chemical reaction in packed columns and test with 11/12 In. Raschig rings. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers and the Chemical Engineer*, 44, T42

- DAUGULIS, A. J., AMSDEN, B. G., BOCHANYSZ, J. i KAYSSI, A. 2003. Delivery of benzene to *Alcaligenes xylosoxidans* by solid polymers in a two-phase partitioning bioreactor. *Biotechnology Letters*, 25, 1203-1207.
- DELHOMENIE, M. C., BIBEAU, L., BREDIN, N., ROY, S., BROUSSAU, S., BRZEZINSKI, R., KUGELMASS, J. L. i HEITZ, M. 2002. Biofiltration of air contaminated with toluene on a compost-based bed. *Advances in Environmental Research*, 6, 239-254.
- DELHOMENIE, M. C. i HEITZ, M. 2005. Biofiltration of air: A review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25, 53-72.
- DERONT, M., SAMB, F. M., ADLER, N. i PERINGER, P. 1998. Volumetric oxygen mass transfer coefficient in an upflow cocurrent packed-bed bioreactor. *Chemical Engineering Science*, 53, 1321-1330.
- DEVINNY, J. S., DESHUSSES, M. A. i WEBSTER, T. S. 1999. *Biofiltration for air pollution control*, United States of America, Lewis publishers.
- DEVINNY, J. S. i RAMESH, J. 2005. A phenomenological review of biofilter models. *Chemical Engineering Journal*, 113, 187-196.
- DEWIL, R., APPELS, L. i BAEYENS, J. 2006. Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. *Energy Conversion and Management*, 47, 1711-1722.
- DMT ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY 2013. *Leaflet_2010_DMT_BioSulfurexR_Biological_biogas_desulphurisation.pdf* [Online]. The Netherlands. Disponible: http://www.dirkse-milieutechniek.com/dmt/do/download/_/true/210105/Leaflet_2010_DMT_BioSulfurexR_Biological_biogas_desulphurisation.pdf [Consultat 05/06/13].
- DORADO, A. D., BAQUERIZO, G., MAESTRE, J. P., GAMISANS, X., GABRIEL, D. i LAFUENTE, J. 2008. Modeling of a bacterial and fungal biofilter applied to toluene abatement: Kinetic parameters estimation and model validation. *Chemical Engineering Journal*, 140, 52-61.
- DORADO, A.D. 2009. *Construcció, inoculació and seguiment d'un biofiltre pel tractament de Compostos Orgànics Volàtils (COVs)*. Doctor, Universitat Politècnica de Catalunya.
- DORADO, A. D., RODRIGUEZ, G., RIBERA, G., BONSFILLS, A., GABRIEL, D., LAFUENTE, J. i GAMISANS, X. 2009. Evaluation of Mass Transfer Coefficients in Biotrickling Filters: Experimental Determination and Comparison to Correlations. *Chemical Engineering & Technology*, 32, 1941-1950.
- DORADO, A. D., LAFUENTE, F. J., GABRIEL, D. i GAMISANS, X. 2010. A comparative study based on physical characteristics of suitable packing materials in biofiltration. *Environmental Technology*, 31, 193-204.

10. Referències

- DORADO, A. D., LAFUENTE, J., GABRIEL, D. i GAMISANS, X. 2012a. Interaction between sorption and biodegradation in a biofilter packed with activated carbon. *Water Science and Technology*, 66, 1743-1750.
- DORADO, A. D., BAEZA, J. A., LAFUENTE, J., GABRIEL, D. i GAMISANS, X. 2012b. Biomass accumulation in a biofilter treating toluene at high loads - Part 1: Experimental performance from inoculation to clogging. *Chemical Engineering Journal*, 209, 661-669.
- DORADO, A. D., LAFUENTE, J., GABRIEL, D. i GAMISANS, X. 2012c. Biomass accumulation in a biofilter treating toluene at high loads - Part 2: Model development, calibration and validation. *Chemical Engineering Journal*, 209, 670-676.
- DOVI, V. G., FRIEDLER, F., HUISINGH, D. i KLEMES, J. J. 2009. Cleaner energy for sustainable future. *Journal of Cleaner Production*, 17, 889-895.
- DUAN, H. Q., YAN, R. i KOE, L. C. C. 2005. Investigation on the mechanism of H₂S removal by biological activated carbon in a horizontal biotrickling filter. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 69, 350-357.
- DUAN, H., KOE, L. C. C., YAN, R. i CHEN, X. 2006. Biological treatment of H₂S using pellet activated carbon as a carrier of microorganisms in a biofilter. *Water Research*, 40, 2629-2636.
- DUAN, H. Q., YAN, R., KOE, L. C. C. i WANG, X. L. 2007. Combined effect of adsorption and biodegradation of biological activated carbon on H₂S biotrickling filtration. *Chemosphere*, 66, 1684-1691.
- DUMONT, E. i DELMAS, H. 2003. Mass transfer enhancement of gas absorption in oil-in-water systems: a review. *Chemical Engineering and Processing*, 42, 419-438.
- DURSUN, G. i AKOSMAN, C. 2006. Gas-liquid interfacial area and mass transfer coefficient in a co-current down flow contacting column. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1859-1865.
- DÍAZ, I., PÉREZ, S. I., FERRERO, E. M. i FDZ-POLANCO, M. 2011. Effect of oxygen dosing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters. *Bioresource Technology*, 102, 3768-3775.
- ELGOZALI, A., LINEK, V., FIALOVA, M., WEIN, O. i ZAHRADNIK, J. 2002. Influence of viscosity and surface tension on performance of gas-liquid contactors with ejector type gas distributor. *Chemical Engineering Science*, 57, 2987-2994.
- ELIAS, A., BARONA, A., ARREGUY, A., RIOS, J., ARANGUIZ, I. i PENAS, J. 2002. Evaluation of a packing material for the biodegradation of H₂S and product analysis. *Process Biochemistry*, 37, 813-820.

- EMIROGLU, M. E. i BAYLAR, A. 2003. Study of the influence of air holes along length of convergent-divergent passage of a venturi device on aeration. *Journal of Hydraulic Research*, 41, 513-520.
- EUROPEAN COMMISSION 2013. *Joint Research centre Intitute for Enviroment and Sustainability European Soil Portal* [On-line]. Disponible: <http://eusoils.jrc.ec.europa.eu/SOER2010/StateTrends.html> [Consultat 04/03 2013].
- EUROPEAN UNION 1999. Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste. *Off J Eur Union*.
- EVANS, G. M., BIN, A. K. i MACHNIEWSKJ, P. M. 2001. Performance of confined plunging liquid jet bubble column as a gas-liquid reactor. *Chemical Engineering Science*, 56, 1151-1157.
- FADAVI, A. i CHISTI, Y. 2005. Gas-liquid mass transfer in a novel forced circulation loop reactor. *Chemical Engineering Journal*, 112, 73-80.
- FAN, L. S., LEYVARAMOS, R., WISECARVER, K. D. i ZEHNER, B. J. 1990. Diffusion of phenol through a biofilm grown on activated carbon particles in a draft-tube 3-phase fluidized-bed bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 35, 279-286.
- FERNÁNDEZ, M., RAMÍREZ, M., PÉREZ, R. M., GÓMEZ, J. M. i CANTERO, D. 2013. Hydrogen sulphide removal from biogas by an anoxic biotrickling filter packed with Pall rings. *Chemical Engineering Journal*, 225, 456-463.
- FORTUNY, M., BAEZA, J. A., GAMISANS, X., CASAS, C., LAFUENTE, J., DESHUSSES, M. A. i GABRIEL, D. 2008. Biological sweetening of energy gases mimics in biotrickling filters. *Chemosphere*, 71, 10-17.
- FORTUNY, M., GUIASOLA, A., CASAS, C., GAMISANS, X., LAFUENTE, J. i GABRIEL, D. 2010. Oxidation of biologically produced elemental sulfur under neutrophilic conditions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85, 378-386.
- FORTUNY, M., GAMISANS, X., DESHUSSES, M. A., LAFUENTE, J., CASAS, C. i GABRIEL, D. 2011. Operational aspects of the desulfurization process of energy gases mimics in biotrickling filters. *Water Research*, 45, 5665-5674.
- FRANCESE, A. P., ABOAGYE-MATHIESEN, G., OLESEN, T., CORDOBA, P. R. i SINERIZ, F. 2002. Feeding approaches for biogas production from animal wastes and industrial effluents. *Fuel and Energy Abstracts*, 43, 33.
- GABRIEL, D. i DESHUSSES, M. A. 2003. Performance of a full-scale biotrickling filter treating H₂S at a gas contact time of 1.6 to 2.2 seconds. *Environmental Progress*, 22, 111-118.
- GAMISANS, X. 2001. *Eliminació de contaminants gasosos en un sistema d'absorció jet-venturi*. Doctor, Universitat Politècnica de Catalunya.

10. Referències

- GARCIA-OCHOA, F. i GOMEZ, E. 2009. Bioreactor scale-up and oxygen transfer rate in microbial processes: An overview. *Biotechnology Advances*, 27, 153-176.
- GENERALITAT DE CATALUNYA, 2011. Pla de l'energia i canvi climàtic (2012-2020). A: ICAEN, DG D'ENERGIA, MINES I SEGURETAT INDUSTRIAL i OFICINA CATALANA DEL CANVI CLIMÀTIC (eds.).
- GILLOT, S., KIES, F., AMIEL, C., ROUSTAN, M. i HEDUIT, A. 2005. Application of the off-gas method to the measurement of oxygen transfer in biofilters. *Chemical Engineering Science*, 60, 6336-6345.
- GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, A. i REVAH, S. 2007. The effect of chemical oxidation on the biological sulfide oxidation by an alkaliphilic sulfoxidizing bacterial consortium. *Enzyme and Microbial Technology*, 40, 292-298.
- GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, A., TOMAS, M., DORADO, A. D., GAMISANS, X., GUIASOLA, A., LAFUENTE, J. i GABRIEL, D. 2009. Development of a kinetic model for elemental sulfur and sulfate formation from the autotrophic sulfide oxidation using respirometric techniques. *Water Science and Technology*, 59, 1323-1329.
- GOURICH, B., SOULAMI, M. B., ZOULALIAN, A. i ZIYAD, M. 2005. Simultaneous measurement of gas hold up and mass transfer coefficient by tracer dynamic technique in "Emulsair" reactor with an emulsion-venturi distributor. *Chemical Engineering Science*, 60, 6414-6421.
- GOURICH, B., EL AZHER, N., VIAL, C., SOULAMI, M. B., ZIYAD, M. i ZOULALIAN, A. 2007. Influence of operating conditions and design parameters on hydrodynamics and mass transfer in an emulsion loop-venturi reactor. *Chemical Engineering and Processing*, 46, 139-149.
- GUERRERO, R., MAS, J. i PEDROSALIO, C. 1984. Buoyant density changes due to intracellular content of sulfur in *chromatium-warmingii* and *chromatium-vinosum*. *Archives of Microbiology*, 137, 350-356.
- GUIEYSSE, B., HORT, C., PLATEL, V., MUNOZ, R., ONDARTS, M. i REVAH, S. 2008. Biological treatment of indoor air for VOC removal: Potential and challenges. *Biotechnology Advances*, 26, 398-410.
- GUIASOLA, A., BAEZA, J. A., CARRERA, J., CASAS, C. i LAFUENTE, J. 2003. An off-line respirometric procedure to determine inhibition and toxicity of biodegradable compounds in biomass from an industrial WWTP. *Water Science and Technology*, 48, 267-275.
- HAN, L. i AL-DAHAN, M. H. 2007. Gas-liquid mass transfer in a high pressure bubble column reactor with different sparger designs. *Chemical Engineering Science*, 62, 131-139.

- HAN, Y., ZHANG, W. i XU, J. 2011. A simplified mathematical model of multi-species biofilm for simultaneous removal of sulfur dioxide (SO₂) and nitric oxide (NO) using a biotrickling-filter. *African Journal of Microbiology Research*, 5, 541-550.
- HANSEN, N. G. i RINDEL, K. 2000. Bioscrubbing, an effective and economic solution to odour control at wastewater treatment plants. London, UK: Int Water Assoc.
- HAO, J., RICE, P. A. i STEM, S. A. 2002. Upgrading low-quality natural gas with H₂S- CO₂-selective polymer membranes Part I. Process design and economics of membrane stages without recycle streams. *Journal of Membrane Science*, 209, 177-206.
- HARRIS, L. S. 1965. Energy and Efficiency Characteristics of the Ejector Venturi Scrubber. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 15, 302-305.
- HAVELKA, P., LINEK, V., SINKULE, J., ZAHRADNIK, J. i FIALOVA, M. 1997. Effect of the ejector configuration on the gas suction rate and gas hold up in ejector loop reactors. *Chemical Engineering Science*, 52, 1701-1713.
- HAVELKA, P., LINEK, V., SINKULE, J., ZAHRADNIK, J. i FIALOVA, M. 2000. Hydrodynamic and mass transfer characteristics of ejector loop reactors. *Chemical Engineering Science*, 55, 535-549.
- HERNANDEZ, M., QUIJANO, G., THALASSO, F., DANGULIS, A. J., VILLAVERDE, S. i MUNOZ, R. 2010. A Comparative Study of Solid and Liquid Non-Aqueous Phases for the Biodegradation of Hexane in Two-Phase Partitioning Bioreactors. *Biotechnology and Bioengineering*, 106, 731-740.
- HEYMES, F., DEMOUSTIER, P. M., CHARBIT, F., FANLO, J. L. i MOULIN, P. 2006. Hydrodynamics and mass transfer in a packed column: Case of toluene absorption with a viscous absorbent. *Chemical Engineering Science*, 61, 5094-5106.
- HODGE, D. S. i DEVINNY, J. S. 1995. Modeling removal of air contaminants by biofiltration. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 121, 21-32.
- HODGE, D. S. i DEVINNY, J. S. 1997. Determination of transfer rate constants and partition coefficients for air phase biofilters. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 123, 577-585.
- HOFFMANN, A., MACKOWIAK, J. F., GORAK, A., HAAS, M., LOENING, J. M., RUNOWSKI, T. i HALLENBERGER, K. 2007. Standardization of mass transfer measurements - A basis for the description of absorption processes. *Chemical Engineering Research & Design*, 85, 40-49.
- HUMEAU, P., PRE, P. i LE CLOIREC, P. 2004. Optimization of bioscrubber performances: Experimental and modeling approaches. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 130, 314-321.

10. Referències

- ICAE 2008. *01_Produccio biogas.pdf (objeto application/pdf)* [On-line]. Institut català de l'energia, Generalitat de Catalunya. Disponible: http://www20.gencat.cat/docs/icaen/06_Relacions%20Institucionals%20I%20Comunicacio/04_Publicacions/Arxius/01_Produccio%20biogas.pdf [Consultat 25/02 2013].
- IDESCAT 2013. *Idescat. Anuari estadístic de Catalunya. Explotacions ramaderes. Per espècies. Comarques, Àmbits i províncies* [On-line]. Disponible: <http://www.idescat.cat/pub/?id=aec&n=454> [Consultat 01/03 2013].
- ILIUTA, I. i LARACHI, F. 2003. Concept of bifunctional Redox iron-chelate process for H₂S removal in pulp and paper atmospheric emissions. *Chemical Engineering Science*, 58, 5305-5314.
- IRANPOUR, R., COXA, H. H. J., DESHUSSES, M. A. i SCHROEDER, E. D. 2005. Literature review of air pollution control biofilters and biotrickling filters for odor and volatile organic compound removal. *Environmental Progress*, 24, 254-267.
- JAMNONGWONG, M., LOUBIERE, K., DIETRICH, N. i HEBRARD, G. 2010. Experimental study of oxygen diffusion coefficients in clean water containing salt, glucose or surfactant: Consequences on the liquid-side mass transfer coefficients. *Chemical Engineering Journal*, 165, 758-768.
- JANSSEN, A. J. H., SLEYSER, R., VANDERKAA, C., JOCHEMSEN, A., BONTSEMA, J. i LETTINGA, G. 1995. Biological sulfide oxidation in a fed-batch reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 47, 327-333.
- JANSSEN, A. J. H., MA, S. C., LENS, P. i LETTINGA, G. 1997. Performance of a sulfide-oxidizing expanded-bed reactor supplied with dissolved oxygen. *Biotechnology and Bioengineering*, 53, 32-40.
- JANSSEN, A. J. H., RUITENBERG, R. i BUISMAN, C. J. N. 2001. Industrial applications of new sulphur biotechnology. *Water Science and Technology*, 44, 85-90.
- JENG, J. J., MAA, J. R. i YANG, Y. M. 1986. Surface effects and mass-transfer in bubble column. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25, 974-978.
- JIN, Y. M., VEIGA, M. C. i KENNES, C. 2005a. Effects of pH, CO₂, and flow pattern on the autotrophic degradation of hydrogen sulfide in a biotrickling filter. *Biotechnology and Bioengineering*, 92, 462-471.
- JIN, Y. M., VEIGA, M. C. i KENNES, C. 2005b. Autotrophic deodorization of hydrogen sulfide in a biotrickling filter. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 998-1004.
- JOSHI, J. B., PANDIT, A. B. i SHARMA, M. M. 1982. Mechanically agitated gas-liquid reactors. *Chemical Engineering Science*, 37, 813-844.

- KANDAKURE, M. T., GAIKAR, V. G. i PATWARDHAN, A. W. 2005. Hydrodynamic aspects of ejectors. *Chemical Engineering Science*, 60, 6391-6402.
- KANTARCI, N., BORAK, F. i ULGEN, K. O. 2005. Bubble column reactors. *Process Biochemistry*, 40, 2263-2283.
- KENNES, C. i THALASSO, F. 1998. Waste gas biotreatment technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 303-319.
- KENNES, C. i VEIGA, M. C. 2001. *Bioreactors for waste gas treatment*, Kluwer Academic Publishers.
- KEVIN COP. 2013. *Kevin - Chemical Process Products : Tower Packings, Trays, Internals, Mass transfer equipments, Chemical process equipments, KEVIN enterprises, Norton, Structured Packings, Medal-Pak, Tall-Pak, Montz, Raschig, Mellapack, IMTP* [On-line]. Disponible: <http://www.kevincpp.com/> 2012].
- KIM, B. W., KIM, E. H. i CHANG, H. N. 1991. Application of light-emitting-diodes as light-source to a photosynthetic culture of *Chlorbium-thiosulfatophilum*. *Biotechnology Techniques*, 5, 343-348.
- KIM, H. S., KIM, Y. J., CHUNG, J. S. i XIE, Q. 2002. Long-term operation of a biofilter for simultaneous removal of H₂S and NH₃. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52, 1389-1398.
- KIM, J., PARK, C., KIM, T. H., LEE, M., KIM, S., KIM, S. W. i LEE, J. 2003. Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 95, 271-275.
- KIM, N. J., HIRAI, M. i SHODA, M. 2000. Comparison of organic and inorganic packing materials in the removal of ammonia gas in biofilters. *Journal of Hazardous Materials*, 72, 77-90.
- KIM, S. i DESHUSSES, M. A. 2003. Development and experimental validation of a conceptual model for biotrickling filtration of H₂S. *Environmental Progress*, 22, 119-128.
- KIM, S. i DESHUSSES, M. A. 2005. Understanding the limits of H₂S degrading biotrickling filters using a differential biotrickling filter. *Chemical Engineering Journal*, 113, 119-126.
- KIM, S. i DESHUSSES, M. A. 2008. Determination of mass transfer coefficients for packing materials used in biofilters and biotrickling filters for air pollution control. 1. Experimental results. *Chemical Engineering Science*, 63, 841-855.
- KRAAKMAN, N. J. R., ROCHA-RIOS, J. i VAN LOOSDRECHT, M. C. M. 2011. Review of mass transfer aspects for biological gas treatment. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 91, 873-886.

10. Referències

- KUENEN, J. G. 1975. Colourless sulfur bacteria and their role in the sulfur cycle. *Biomedical and Life Sciences*, 43, 49-76.
- KUNDU, G., MUKHERJEE, D. i MITRA, A. K. 1995. Experimental studies on a cocurrent gas-liquid downflow bubble column. *International Journal of Multiphase Flow*, 21, 893-906.
- LE BILLON, P. 2001. The political ecology of war: natural resources and armed conflicts. *Political Geography*, 20, 561-584.
- LEE, J. H. i FOSTER, N. R. 1990. Measurement of Gas-Liquid Mass Transfer in Multi-Phase Reactors. *Applied Catalysis*, 63, 1-36.
- LEE, M., KANG, J., LEE, C. H., HAAM, S., PARK, H. H. i KIM, W. S. 2001. Oxygen transfer characteristics in a pilot scale surface aeration vessel with Simcar aerator. *Environmental Technology*, 22, 57-68.
- LESON, G. i WINER, A. M. 1991. Biofiltration: An innovative air-pollution control technology for VOC emissions. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 41, 1045-1054.
- LETZEL, M. i STANKIEWICZ, A. 1999. Gas hold up and mass transfer in gas-lift reactors operated at elevated pressures. *Chemical Engineering Science*, 54, 5153-5157.
- LEUNG, S. M., LITTLE, J. C., HOLST, T. i LOVE, N. G. 2006. Air/water oxygen transfer in a biological aerated filter. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 132, 181-189.
- LEVICH, V. G. 1965. Theory of the macroscopic kinetics of heterogeneous and homogeneous-heterogeneous systems. *Russian Chemical Reviews*, 34, 792-802.
- LEWIS, W. K. i WHITMAN, W. G. 1924. Principles of Gas Transfer Absorption. *Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 1215-1237.
- LI, H. B., CRITTENDEN, J. C., MIHELICIC, J. R. i HAUTAKANGAS, H. 2002. Optimization of biofiltration for odor control: Model development and parameter sensitivity. *Water Environment Research*, 74.
- LI, H. B., MIHELICIC, J. R., CRITTENDEN, J. C. i ANDERSON, K. A. 2003. Field measurements and modeling of two-stage biofilter that treats odorous sulfur air emissions. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 129, 684-692.
- LI, Z., SUN, T., ZHU, N., CAO, X. i JIA, J. 2008. Comparative study of using different materials as bacterial carriers to treat hydrogen sulfide. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 81, 579-588.
- LIAO, Q., TIAN, X., CHEN, R. i ZHU, X. 2008. Mathematical model for gas-liquid two-phase flow and biodegradation of a low concentration volatile organic compound (VOC)

- in a trickling biofilter. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51, 1780-1792.
- LINEK, V. i VACEK, V. 1981. Chemical-engineering use of catalyzed sulfite oxidation-kinetics for the determination of mass-transfer characteristics of gas-liquid contactors. *Chemical Engineering Science*, 36, 1747-1768.
- LINEK, V., VACEK, V. i BENEŠ, P. 1987. A critical review and experimental verification of the correct use of the dynamic method for the determination of oxygen transfer in aerated agitated vessels to water, electrolyte solutions and viscous liquids. *The Chemical Engineering Journal*, 34, 11-34.
- LINEK, V., BENES, P. i VACEK, V. 1989. DYNAMIC PRESSURE METHOD FOR KLA MEASUREMENT IN LARGE-SCALE BIOREACTORS. *Biotechnology and Bioengineering*, 33, 1406-1412.
- LINEK, V., MOUCHA, T. i SINKULE, J. 1996. Gas-liquid mass transfer in vessels stirred with multiple impellers .1. Gas-liquid mass transfer characteristics in individual stages. *Chemical Engineering Science*, 51, 3203-3212.
- LINEK, V., KORDAC, M. i MOUCHA, T. 2005a. Mechanism of mass transfer from bubbles in dispersions - Part II: Mass transfer coefficients in stirred gas-liquid reactor and bubble column. *Chemical Engineering and Processing*, 44, 121-130.
- LINEK, V., MOUCHA, T. i KORDAC, M. 2005b. Mechanism of mass transfer from bubbles in dispersions Part I. Danckwerts' plot method with sulphite solutions in the presence of viscosity and surface tension changing agents. *Chemical Engineering and Processing*, 44, 353-361.
- LISSENS, G., VANDEVIVERE, P., DE BAERE, L., BIEY, E. M. i VERSTRAETE, W. 2001. Solid waste digestors: process performance and practice for municipal solid waste digestion. *Water Science and Technology*, 44, 91-102.
- LITH, C., LESON, G. i MICHELSEN, R. 1997. Evaluating design options for biofilters. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 47, 37-48.
- LITTLEJOHNS, J. V. i DAUGULIS, A. J. 2007. Oxygen transfer in a gas-liquid system containing solids of varying oxygen affinity. *Chemical Engineering Journal*, 129, 67-74.
- LIU, C., LIU, J., LI, J., HE, H., PENG, S., LI, C. i CHEN, Y. 2013. Removal of H₂S by co-immobilized bacteria and fungi biocatalysts in a bio-trickling filter. *Process Safety and Environmental Protection*, 91, 145-152.
- LONG, H. 2011. *Lesson 4: Aerobic and Anaerobic Digestion* [On-line]. Virginia. Disponible: <http://water.me.vccs.edu/courses/ENV149/lesson4b.htm> [Consultat 04/02/2013 2013].

10. Referències

- LOPEZ, J. L. C., PORCEL, E. M. R., ALBEROLA, I. O., MARTIN, M. M. B., PEREZ, J. A. S., SEVILLA, J. M. F. i CHISTI, Y. 2006. Simultaneous determination of oxygen consumption rate and volumetric oxygen transfer coefficient in pneumatically agitated bioreactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 1167-1171.
- LOUGHERY, S. R. 2012. *Calcium Sulfate Precipitation in Biotrickling Filters Treating Hydrogen Sulfide*. Master of Science in the Department of Civil and Environmental Engineering in the Graduate School, Duke University.
- MADIGAN, M. T., MARTINKO, J. M. i PARKER, J. 2009. *Brock Biology of microorganisms*, San Francisco, USA.
- MAESTRE, J. P., ROVIRA, R., ALVAREZ-HORNOS, F. J., FORTUNY, M., LAFUENTE, J., GAMISANS, X. i GABRIEL, D. 2010. Bacterial community analysis of a gas-phase biotrickling filter for biogas mimics desulfurization through the rRNA approach. *Chemosphere*, 80, 872-880.
- MANDAL, A., KUNDU, G. i MUKHERJEE, D. 2005. A comparative study of gas holdup, bubble size distribution and interfacial area in a downflow bubble column. *Chemical Engineering Research & Design*, 83, 423-428.
- MANNUCCI, A., MUNZ, G., MORI, G. i LUBELLO, C. 2012. Biomass accumulation modelling in a highly loaded biotrickling filter for hydrogen sulphide removal. *Chemosphere*, 88, 712-717.
- MARTIN, R. W., LI, H. B., MIHELICIC, J. R., CRITTENDEN, J. C., LUEKING, D. R., HATCH, C. R. i BALL, P. 2002. Optimization of Biofiltration for odor control: Model calibration, validation, and applications. *Water Environment Research*, 74.
- MARTÍN, M., MONTES, F. J. i GALÁN, M. A. 2009. Theoretical modelling of the effect of surface active species on the mass transfer rates in bubble column reactors. *Chemical Engineering Journal*, 155, 272-284.
- MEHRA, R. K. 1974. Optimal input signals for parameter estimation in dynamic systems survey and new results. *Ieee Transactions on Automatic Control*, AC19, 753-768.
- MENA, P., FERREIRA, A., TEIXEIRA, J. A. i ROCHA, F. 2011. Effect of some solid properties on gas-liquid mass transfer in a bubble column. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50, 181-188.
- MIRPURI, R., SHARP, W., VILLAVERDE, S., JONES, W., LEWANDOWSKI, Z. i CUNNINGHAM, A. 1997. Predictive model for toluene degradation and microbial phenotypic profiles in flat plate vapor phase bioreactor. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 123, 586-592.
- MONTEBELLO, A. M., FERNÁNDEZ, M., ALMENGLO, F., RAMÍREZ, M., CANTERO, D., BAEZA, M. i GABRIEL, D. 2012. Simultaneous methylmercaptan and hydrogen

- sulfide removal in the desulfurization of biogas in aerobic and anoxic biotrickling filters. *Chemical Engineering Journal*, 200–202, 237-246.
- MONTEBELLO, A. 2013. *Aerobic biotrickling filtration for biogas desulfurization*. Doctor, Universitat Autònoma de Barcelona (UAB).
- MPANIAS, C. J. i BALTZIS, B. C. 1998. An experimental and modeling study on the removal of mono-chlorobenzene vapor in biotrickling filters. *Biotechnology and Bioengineering*, 59, 328-343.
- MUNZ, G., GORI, R., MORI, G. i LUBELLO, C. 2009. Monitoring biological sulphide oxidation processes using combined respirometric and titrimetric techniques. *Chemosphere*, 76, 644-650.
- MUÑOZ, R., ARRIAGA, S., HERNÁNDEZ, S., GUIEYSSE, B. i REVAH, S. 2006. Enhanced hexane biodegradation in a two phase partitioning bioreactor: Overcoming pollutant transport limitations. *Process Biochemistry*, 41, 1614-1619.
- MUÑOZ, R., VILLAVERDE, S., GUIEYSSE, B. i REVAH, S. 2007. Two-phase partitioning bioreactors for treatment of volatile organic compounds. *Biotechnology Advances*, 25, 410-422.
- MUÑOZ, R., CHAMBAUD, M., BORDEL, S. i VILLAVERDE, S. 2008. A systematic selection of the non-aqueous phase in a bacterial two liquid phase bioreactor treating alpha-pinene. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 79, 33-41.
- MÁRQUEZ, A. L., WILD, G. i MIDOUX, N. 1994. A review of recent chemical techniques for the determination of the volumetric mass-transfer coefficient k_La in gas—liquid reactors. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 33, 247-260.
- NISHIMURA, S. i YODA, M. 1997. Removal of hydrogen sulfide from an anaerobic biogas using a big-scrubber. *Water Science and Technology*, 36, 349-356.
- NORRIS, A. 1943. Scrubbing sewage gas. *Water and sewage works*, 90, 61.
- OFICINA CATALANA DEL CANVI CLIMÀTIC, 2013. *Catalunya i els objectius.qxp - Doc. canvi climàtic 3.pdf* [On-line]. Disponible: <http://www20.gencat.cat/docs/canviclimatic/Home/Actualitat/docs/Doc.%20canvi%20clim%C3%A0tic%203.pdf> [Consultat 04/03 2013].
- OKKERSE, W. J. H., OTTENGRAF, S. P. P., OSINGA-KUIPERS, B. i OKKERSE, M. 1999. Biomass accumulation and clogging in biotrickling filters for waste gas treatment. Evaluation of a dynamic model using dichloromethane as a model pollutant. *Biotechnology and Bioengineering*, 63, 418-430.
- OLLE, B., BUCAK, S., HOLMES, T. C., BROMBERG, L., HATTON, T. A. i WANG, D. I. C. 2006. Enhancement of oxygen mass transfer using functionalized magnetic nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 4355-4363.

10. Referències

- ONDA, K., TAKEUCHI, H. i OKUMOTO, Y. 1968. Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1, 56–62.
- OTTENGRAF, S. P. P. i VANDENOEVER, A. H. C. 1983. Kinetic of organic-compound removal form waste gases with a biological filter. *Biotechnology and Bioengineering*, 25, 3089-3102.
- OTTENGRAF, S. P. P., MEESTERS, J. J. P., VANDENOEVER, A. H. C. i ROZEMA, H. R. 1986. Biological elimination of volatile xenobiotic compounds in biofilters. *Bioprocess Engineering*, 1, 61-69.
- OYARZÚN, P., ARANCIBIA, F., CANALES, C. i AROCA, G. E. 2003. Biofiltration of high concentration of hydrogen sulphide using *Thiobacillus thioparus*. *Process Biochemistry*, 39, 165-170.
- OZBEK, B. i GAYIK, S. 2001. The studies on the oxygen mass transfer coefficient in a bioreactor. *Process Biochemistry*, 36, 729-741.
- OZKAN, F., OZTURK, M. i BAYLAR, A. 2006. Experimental investigations of air and liquid injection by venturi tubes. *Water and Environment Journal*, 20, 114-122.
- PAINMANAKUL, P. i HEBRARD, G. 2008. Effect of different contaminants on the alpha-factor: Local experimental method and modeling. *Chemical Engineering Research & Design*, 86, 1207-1215.
- PARKIN, G. F. i OWEN, W. F. 1986. Fundamentals of anaerobic-digestion of waste-water sludges. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 112, 867-920.
- PERRY, R. H. i GREEN, D. W. 1997. Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th Edition). [CD-Rom]. McGraw-Hill.
- PINELLI, D., LIU, Z. H. i MAGELLI, F. 2010. Analysis of K(L)a Measurement Methods in Stirred Vessels: The Role of Experimental Techniques and Fluid Dynamic Models. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8, 40.
- POTIVICHAYANON, S., POKETHITIYOOK, P. i KRUATRACHUE, M. 2006. Hydrogen sulfide removal by a novel fixed-film bioscrubber system. *Process Biochemistry*, 41, 708-715.
- PUSKEILER, R. i WEUSTER-BOTZ, D. 2005. Combined sulfite method for the measurement of the oxygen transfer coefficient k(L)a in bioreactors. *Journal of Biotechnology*, 120, 430-438.
- POESCHL, M., WARD, S. i OWENDE, P. 2010a. Evaluation of energy efficiency of various biogas production and utilization pathways. *Applied Energy*, 87, 3305-3321.
- POESCHL, M., WARD, S. i OWENDE, P. 2010b. Prospects for expanded utilization of biogas in Germany. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 14, 1782-1797.

- QASIM, S. 1999. *Wastewater Treatment Plants: Planning. Design and operation.*, Boca Raton, Florida, EEUU, CRC Press.
- QUIJANO, G., REVAH, S., GUTIERREZ-ROJAS, M., FLORES-COTERA, L. B. i THALASSO, F. 2009. Oxygen transfer in three-phase airlift and stirred tank reactors using silicone oil as transfer vector. *Process Biochemistry*, 44, 619-624.
- QUIJANO, G., HERNANDEZ, M., VILLAVERDE, S., THALASSO, F. i MUÑOZ, R. 2010a. A step-forward in the characterization and potential applications of solid and liquid oxygen transfer vectors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85, 543-551.
- QUIJANO, G., ROCHA-RIOS, J., HERNANDEZ, M., VILLAVERDE, S., REVAH, S., MUÑOZ, R. i THALASSO, F. 2010b. Determining the effect of solid and liquid vectors on the gaseous interfacial area and oxygen transfer rates in two-phase partitioning bioreactors. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 1085-1089.
- RAHMAN, F., UMESH, D. B., SUBBARAO, D. i RAMASAMY, M. 2010. Enhancement of entrainment rates in liquid-gas ejectors. *Chemical Engineering and Processing*, 49, 1128-1135.
- RAINER, B., FONADE, C. i MOSER, A. 1995. Hydrodynamics of a new-type of ejector. *Bioprocess Engineering*, 13, 97-103.
- RAJESHWARI, K. V., BALAKRISHNAN, M., KANSAL, A., LATA, K. i KISHORE, V. V. N. 2000. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 4, 135-156.
- RAMIREZ, M., MANUEL GOMEZ, J., AROCA, G. i CANTERO, D. 2009. Removal of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioparus* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *Bioresource Technology*, 100, 4989-4995.
- RASI, S., VEIJANEN, A. i RINTALA, J. 2007. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy*, 32, 1375-1380.
- RATTANAPAN, C., BOONSAWANG, P. i KANTACHOTE, D. 2009. Removal of H₂S in down-flow GAC biofiltration using sulfide oxidizing bacteria from concentrated latex wastewater. *Bioresource Technology*, 100, 125-130.
- RATTANAPAN, C. i OUNSAHEHA, W. 2012. Removal of Hydrogen Sulfide Gas using Biofiltration - a Review. *Walailak journal of science and technology*, 9, 9-18.
- REIDL, H. 1999. Biological hydrogen sulfide removal from gas streams with the THIOPAQ method. *Advances in Clear Air Technology: Optimization of Production-Integrated Environmental Protection and Exhaust Gas Purification*, 1478, 479-488.
- ROCHA-RIOS, J., MUNOZ, R. i REVAH, S. 2010. Effect of silicone oil fraction and stirring rate on methane degradation in a stirred tank reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85, 314-319.

10. Referències

- RODRIGUEZ, G. 2009. *Construcció, inoculació i seguiment d'un biofiltre pel tractament de Compostos Orgànics Volàtils (COVs)*. Enginyeria tècnica industrial, especialitat en química industrial, Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa.
- RODRIGUEZ, G., DORADO, A. D., BONSFILLS, A., SANAHUJA, R., GABRIEL, D. i GAMISANS, X. 2012. Optimization of oxygen transfer through venturi-based systems applied to the biological sweetening of biogas. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 87, 854–860.
- RODRIGUEZ, G., DORADO, A. D., BONSFILLS, A., GABRIEL, D. i GAMISANS, X. 2013. Optimization of Oxygen Transfer through Membrane Diffusers for Biological Sweetening of Biogas. *Chemical Engineering & Technology*, 36, 513-518.
- RODRIGUEZ, G., DORADO, A. D., FORTUNY, M., GABRIEL, D. i GAMISANS, X. Biotrickling filters for biogas sweetening: Oxygen transfer improvement for a reliable operation. *Process Safety and Environmental Protection*. [en premsa]
- ROOSTA, A., JAHANMIRI, A., MOWLA, D. i NIAZI, A. 2011. Mathematical modeling of biological sulfide removal in a fed batch bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, 58-59, 50-56.
- ROSS, C. C., DRAKE, T. J. i WALSH, J. L. 1996. *The handbook of biogas utilization*, Georgia, USA, The Environment, Health, and Safety Division.
- ROUKAS, T. i MANTZOURIDOU, F. 2001. Effect of the aeration rate on pullulan production and fermentation broth rheological properties in an airlift reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 371-376.
- RUCHTI, G., DUNN, I. J., BOURNE, J. R. i VONSTOCKAR, U. 1985. Practical guidelines for the determination of oxygen-transfer coefficients (KLa) with the sulfite oxidation method. *Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 30, 29-38.
- RYCKEBOSCH, E., DROUILLON, M. i VERVAEREN, H. 2011. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, 35, 1633-1645.
- SANDER, R. 2013. <http://www.henrys-law.org/> [On-line]. [Consultat 10/04 2013].
- SCHIEDER, D., QUICKER, P., SCHNEIDER, R., WINTER, H., PRECHTL, S. i FAULLSTICH, M. 2003. Microbiological removal of hydrogen sulfide from biogas by means of a separate biofilter system: experience with technical operation. *Water Science and Technology*, 48, 209-212.
- SCHOMAKER, A. H. H. M., BOERBOOM, A. A. M., VISSER, A. i PFEIFER, A. E. 2000. Anaerobic digestion of agro-industrial wastes: information networks – technical summary on gas treatment. Nijmegen, Nederland: AD-NETT.
- SCHUMPE, A., ADLER, I. i DECKWER, W. D. 1978. Solubility of oxygen in electrolyte solutions. *Biotechnology and Bioengineering*, 20, 145-150.

- SCHUMPE, A. i DECKWER, W. D. 1980. Analysis of chemical methods for determination of interfacial-areas in gas-in-liquid dispersions with nonuniform bubble sizes. *Chemical Engineering Science*, 35, 2221-2233.
- SCHWEIGKOFER, M. i NIESSNER, R. 2001. Removal of siloxanes in biogases. *Journal of Hazardous Materials*, 83, 183-196.
- SERCU, B., NÚÑEZ, D., AROCA, G., BOON, N., VERSTRAETE, W. i VAN LANGENHOVE, H. 2005a. Inoculation and start-up of a biotrickling filter removing dimethyl sulfide. *Chemical Engineering Journal*, 113, 127-134.
- SERCU, B., NUÑEZ, D., VAN LANGENHOVE, H., AROCA, G. i VERSTRAETE, W. 2005b. Operational and microbiological aspects of a bioaugmented two-stage biotrickling filter removing hydrogen sulfide and dimethyl sulfide. *Biotechnology and Bioengineering*, 90, 259-269.
- SHAREEFDEEN, Z., BALTZIS, B. C., OH, Y. S. i BARTHA, R. 1993. Biofiltration of methanol vapor. *Biotechnology and Bioengineering*, 41, 512-524.
- SHAREEFDEEN, Z. i BALTZIS, B. C. 1994. Biofiltration of toluene vapor under steady-state and transient conditions-theory and experimental results. *Chemical Engineering Science*, 49, 4347-4360.
- SHAREEFDEEN, Z., HERNER, B., WEBB, D. i WILSON, S. 2003. Hydrogen sulfide (H₂S) removal synthetic media biofilters. *Environmental Progress*, 22, 207-213.
- SHAREEFDEEN, Z. i SINGH, A. 2005. *Biotechnology for odor and air pollution control*, Germany, Springer.
- SHAREEFDEEN, Z., AHMED, W. i AIDAN, A. 2011. Kinetics and Modeling of H₂S Removal in a Novel Biofilter. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 1, 72-76.
- SHARMA, M. M. i DANCKWERTS, P. V. 1970. Chemical methods of measuring interfacial area and mass transfer coefficients in 2-fluid systems. *British Chemical Engineering*, 15, 522-&.
- SILVA, J., MORALES, M., CACERES, M., SAN MARTIN, R., CARLOS GENTINA, J. i AROCA, G. 2010. Effect of the biomass in the modelling and simulation of the biofiltration of hydrogen sulphide: simulation and experimental validation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85, 1374-1379.
- SILVA, J., MORALES, M., CACERES, M., MORALES, P. i AROCA, G. 2012. Modelling of the biofiltration of reduced sulphur compounds through biotrickling filters connected in series: Effect of H₂S. *Electronic Journal of Biotechnology*, 15.
- SONG, Y. C., KWON, S. J. i WOO, J. H. 2004. Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic- and thermophilic digestion of sewage sludge. *Water Research*, 38, 1653-1662.

10. Referències

- SORBO, B. 1957. A colorimetric method for the determination of thiosulfate. *Biochimica Et Biophysica Acta*, 23, 412-416.
- SOREANU, G., BELAND, M., FALLETTA, P., EDMONSON, K. i SETO, P. 2008. Laboratory pilot scale study for H₂S removal from biogas in an anoxic biotrickling filter. *Water Science and Technology*, 57.
- SOTIRIADIS, A. A., THORPE, R. B. i SMITH, J. M. 2005. Bubble size and mass transfer characteristics of sparged downwards two-phase flow. *Chemical Engineering Science*, 60, 5917-5929.
- STEWART, P. S. 2003. Diffusion in biofilms. *Journal of Bacteriology*, 185, 1485-1491.
- SYED, M., SOREANU, G., FALLETTA, P. i BÉLAND, M. 2006. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review. *Canadian biosystems engineering*, 48.
- TANG, K., BASKARAN, V. i NEMATI, M. 2009. Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. *Biochemical Engineering Journal*, 44, 73-94.
- TER MAAT, H., HOGENDOORN, J. A. i VERSTEEG, G. F. 2005a. The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent - Part I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions. *Separation and Purification Technology*, 43, 183-197.
- TER MAAT, H., HOGENDOORN, J. A. i VERSTEEG, G. F. 2005b. The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent - Part II. The regeneration of copper sulfide to copper oxide - an experimental study. *Separation and Purification Technology*, 43, 199-213.
- THEMELIS, N. J. i ULLOA, P. A. 2007. Methane generation in landfills. *Renewable Energy*, 32, 1243-1257.
- TICHÝ, R., JANSSEN, A., GROTENHUIS, J. T. C., LETTINGA, G. i RULKENS, W. H. 1994. Possibilities for using biologically-produced sulphur for cultivation of Thiobacilli with respect to bioleaching processes. *Bioresource Technology*, 48, 221-227.
- TOBAJAS, M. i GARCIA-CALVO, E. 2000. Comparison of experimental methods for determination of the volumetric mass transfer coefficient in fermentation processes. *Heat and Mass Transfer*, 36, 201-207.
- TOJO, K. i MIYANAMI, K. 1982. Oxygen-transfer in jet mixers. *Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 24, 89-97.
- TOMÀS, M., FORTUNY, M., GAMISANS, X., BONSFILLS, A., GABRIEL, D. i LAFUENTE, J. Desing and operation of a full-scale biotrickling filter for H₂S removal from biogas. Proceedings of the 2nd International Conference on Biotechniques for Air Pollution Control, 2007 A Coruña, Spain.

- TOMÀS, M., FORTUNY, M., LAO, C., D, G., LAFUENTE, J. i GAMISANS, X. 2009. Technical and economical study of a full-scale biotrickling filter for H₂S removal from biogas. *Water Practice and Technology*, 4, 26-33.
- TREYBAL, E. R. 1988. Operaciones de transferencia de masa. McGRAW-HILL.
- TRIBE, L. A., BRIENS, C. L. i MARGARITIS, A. 1995. Determination of the volumetric mass-transfer coefficient (K_La) using the dynamic gas out- gas in method- analysis of error caused by dissolved-oxygen probes. *Biotechnology and Bioengineering*, 46, 388-392.
- UNLP 2013. *Microsoft Word - Capitulo 9 - Gravimetria - Capitulo 9 - Gravimetria.pdf* [On-line]. Argentina, La Plata. Disponible: <http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/qa/Capitulo%209%20-%20Gravimetria.pdf>.
- USEPA 1989. Desing Manual: Fine pore aeration systems. A: AGENCY, U. S. E. P. (ed.). Cincinnati OH 45268.
- USEPA 1991. Hydrogen sulphide corrosion in wastewater collection and treatment system. Technical Report, 430/09-91-010. A: AGENCY, U. E. P. (ed.). National Service Center for Environmental Publications (NSCEP).
- VAN DURME, G., GILLEY, A. i GROFF, C. Biotrickling filter treats high H₂S in a collection system in Jacksonville, Florida. Conference of odor and air toxic emissions, 2002 Albuquerque, New Mexico.
- VAN GROENESTIJN, J. W. i LAKE, M. E. 1999. Elimination of alkanes from off-gases using biotrickling filters containing two liquid phases. *Environmental Progress*, 18, 151-155.
- VAN LIER, J. B., TILCHE, A., AHRING, B. K., MACARIE, H., MOLETTA, R., DOHANYOS, M., POL, L. W. H., LENS, P. i VERSTRAETE, W. 2001. New perspectives in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 43, 1-18.
- VAN'T RIET, K. 1979. Review of measuring methods and results in nonviscous gas-liquid mass-transfer in stirred vessels. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 18, 357-364.
- VANDU, C. O. i KRISHNA, R. 2004. Influence of scale on the volumetric mass transfer coefficients in bubble columns. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 575-579.
- VASCONCELOS, J. M. T., NIENOW, A. W., MARTIN, T., ALVES, S. S. i MCFARLANE, C. M. 1997. Alternative ways of applying the hydrogen peroxide steady state method of K(L)a measurement. *Chemical Engineering Research & Design*, 75, 467-472.
- VILAMAJÓ, C. i FLOTATS, X. 2011. Energy evaluation of biodegradable industrial waste in Catalonia. *Tecnologia i Ciència dels Aliments*, 13, 3-10.

10. Referències

- VISSER, J. M., ROBERTSON, L. A., VANVERSEVELD, H. W. i KUENEN, J. G. 1997. Sulfur production by obligately chemolithoautotrophic *Thiobacillus* species. *Applied and Environmental Microbiology*, 63, 2300-2305.
- WALSH, J., ROSS, C., SMITH, M., HARPER, S. i WILKINS, W. 1988. *Handbook of biogas utilization*, Georgia, USA, The Environment, Health, and Safety Division.
- WALTHER, G. R., POST, E., CONVEY, P., MENZEL, A., PARMESAN, C., BEEBEE, T. J. C., FROMENTIN, J. M., HOEGH-GULDBERG, O. i BAIRLEIN, F. 2002. Ecological responses to recent climate change. *Nature*, 416, 389-395.
- WANG, G. Q., YUAN, X. G. i YU, K. T. 2005. Review of mass-transfer correlations for packed columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 8715-8729.
- WANI, A. H., BRANION, R. M. R. i LAU, A. K. 1997. Biofiltration: A promising and cost-effective control technology for odors, VOCs and air toxics. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 32, 2027-2055.
- WEILAND, P. 2010. Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85, 849-860.
- WELLINGER, A. i LINDBERG, A. 2013. *Biogas upgrading.pdf (objeto application/pdf)* [On-line]. Disponible: http://www.iea-biogas.net/_download/publi-task37/Biogas%20upgrading.pdf [Consultat 21/02 2013].
- YADAV, R. L. i PATWARDHAN, A. W. 2008. Design aspects of ejectors: Effects of suction chamber geometry. *Chemical Engineering Science*, 63, 3886-3897.
- YANG, Y. H. i ALLEN, E. R. 1994. Biofiltration control of hydrogen-sulfide 1. Design and operational parameters. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 44.
- YOSHIDA, F. i ARAKAWA, S. I. 1968. Pressure dependence of liquid phase mass transfer coefficients. *Aiche Journal*, 14, 962-963.
- ZAHRADNIK, J., FIALOVA, M., LINEK, V., SINKULE, J., REZNICKOVA, J. i KASTANEK, F. 1997. Dispersion efficiency of ejector-type gas distributors in different operating modes. *Chemical Engineering Science*, 52, 4499-4510.
- ZHANG, L., DE SCHRYVER, P., DE GUSSEME, B., DE MUYNCK, W., BOON, N. i VERSTRAETE, W. 2008. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review. *Water Research*, 42, 1-12.
- ZHANG, L., MENG, X., WANG, Y. i LIU, L. 2009. Performance of biotrickling filters for hydrogen sulfide removal under starvation and shock loads conditions. *Journal of Zhejiang University-Science B*, 10, 595-601.

- ZHANG, Q., WANG, Z., WEN, S., LIU, G., WU, X. i CONG, W. 2012. Gas-Liquid Mass Transfer Characteristics in a Rotating-Drum Bioreactor. *Chemical Engineering & Technology*, 35, 1842-1848.
- ZHU, Z. M., HANNON, J. i GREEN, A. 1992. Use of high-intensity gas-liquid mixers as reactors. *Chemical Engineering Science*, 47, 2847-2852.